

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 5 :  H01B 1/00		A1	(11) International Publication Number: WO 92/22911  (43) International Publication Date: 23 December 1992 (23.12.92)
<p>(21) International Application Number: PCT/US92/04167 (22) International Filing Date: 19 May 1992 (19.05.92)</p> <p>(30) Priority data: 714,165 12 June 1991 (12.06.91) US 800,555 27 November 1991 (27.11.91) US 800,559 27 November 1991 (27.11.91) US</p> <p>(60) Parent Application or Grant (63) Related by Continuation US 714,165 (CIP) Filed on 12 June 1991 (12.06.91)</p> <p>(71) Applicant (for all designated States except US): UNIAX CORPORATION [US/US]; 5375 Overpass Road, Santa Barbara, CA 93111 (US).</p> <p>(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only) : CAO, Yong [CN/US]; 6739 El Collegio Road, Apt. 215, Goleta, CA 93117 (US). SMITH, Paul [NL/US]; 2318 Anacapa Street, Santa Barbara, CA 93105 (US). HEEGER, Alan, J. [US/US]; 1042 Las Alturas Road, Santa Barbara, CA 93103 (US).</p>		<p>(74) Agent: BENZ, William, H.; Morrison &amp; Foerster, 545 Middlefield Road, Suite 200, Menlo Park, CA 94025 (US).</p> <p>(81) Designated States: AT, AT (European patent), AU, BB, BE (European patent), BF (OAPI patent), BG, BJ (OAPI patent), BR, CA, CF (OAPI patent), CG (OAPI patent), CH, CH (European patent), CI (OAPI patent), CM (OAPI patent), CS, DE, DE (European patent), DK, DK (European patent), ES, ES (European patent), FI, FR (European patent), GA (OAPI patent), GB, GB (European patent), GN (OAPI patent), GR (European patent), HU, IT (European patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (European patent), MC (European patent), MG, ML (OAPI patent), MN, MR (OAPI patent), MW, NL, NL (European patent), NO, PL, RO, RU, SD, SE, SE (European patent), SN (OAPI patent), TD (OAPI patent), TG (OAPI patent), US.</p> <p>Published With international search report.</p>	
<p>(54) Title: PROCESSIBLE FORMS OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYANILINE AND CONDUCTIVE PRODUCTS FORMED THEREFROM</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Compositions of electrically conductive substituted and unsubstituted polyanilines in nonconductive substrates such as polymers or polymer plus solvents with protonic acids are disclosed as are methods of forming such compositions and use of same to form conductive articles.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-508390

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)9月22日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I
C 08 G 73/00	NTB	9285-4J	
C 08 L 79/00	LQZ	9285-4J	
H 01 B 1/12	G	7244-5G	
5/16		7244-5G	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全41頁)

(21) 出願番号	特願平6-500859
(86) (22) 出願日	平成4年(1992)5月19日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)12月13日
(86) 國際出願番号	PCT/US92/04167
(87) 國際公開番号	WO92/22911
(87) 國際公開日	平成4年(1992)12月23日
(31) 優先権主張番号	714, 165
(32) 優先日	1991年6月12日
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)
(31) 優先権主張番号	800, 555
(32) 優先日	1991年11月27日
(33) 優先権主張国	米国 (U.S.)

(71) 出願人	ユニアクス コーポレイション アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111 サンタ バーバラ, オーバーパス ロード 5375
(72) 発明者	カオ, ヤング アメリカ合衆国 カリフォルニア 93117 ゴレタ, エイビーティー, 215, エル コレジオ ロード 6739
(72) 発明者	スミス, ポール アメリカ合衆国 カリフォルニア 93105 サンタ バーバラ, アナカバ ストリー ト 2318
(74) 代理人	弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

(57) 【要約】

導電性の置換されたまたは置換されていないポリアニリンを非導電性の基材、例えばポリマー類またはプロトン酸を含有する溶媒を加えたポリマーに含有する組成物をこのような組成物の形成方法および導電性物品の形成における同組成物の使用とともに開示する。

## 請求の範囲

1. 効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸を有する複合物中に十分にそれらと混合した、フィルムを形成し得る程の分子量のポリアニリンを有する、非導電性または半導性の基材を含有する、導電性高分子組成物であって、該プロトン酸の対イオンは該基材と適合するように官能化され、そして該高分子組成物に導電性を付与するポリアニリンとの複合体を形成する、組成物。
2. 前記基材が11以下の導電率を有し、および該ポリアニリン複合体が約 $10^{-3} S \cdot cm^{-1}$ 以上の導電率を有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物。
3. 前記基材が非極性または弱極性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
4. 前記基材が官能化した対イオンを拘束する拘縛を含有する、請求項3に記載の導電性高分子組成物。
5. 前記基材が官能化した対イオンと適合するバルクポリマーである、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
6. 前記基材が、官能化した対イオンと適合するバルクポリマーおよび拘縛の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。
7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前記ポリアニリンおよび前記官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む連続相を含有するミクロ構造を有する、請求項2に記載

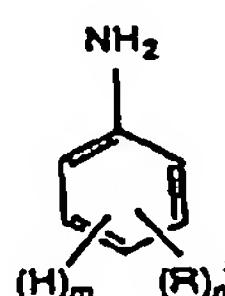
の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリンおよび少なくとも約 $10^{-1} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリンおよび少なくとも約 $3 \times 10^{2} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前記ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの重合によって調製されるおよそ10,000以上の重量平均分子量を有するポリアニリンである、請求項2に記載の導電性高分子組成物：

(以下余白)



ここで：

$n$ は0から4の整数；

$m$ は1から5の整数で、ただし $n$ および $m$ の合計は5；

$R$ は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり；または、任意の2つのR置換基が一結合になって、アルキレンまたは3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式複素環を完成するアルケニレン基であり、該環は一つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

11. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、

前記 $m$ が5に等しくおよび $n$ が0である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

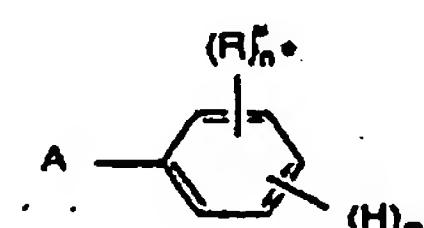
12. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから誘導され、前記 $n$ が0以上である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

13. 前記対イオンが次式VI - VIIである、請求項3に記載の導電性高分子組成物：

A-R<sub>1</sub>

VI

または



VII

ここで：

Aはスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩；

$n$ \*は0から5の整数；

$m$ \*は1から4の整数で、ただし $n$ \*および $m$ \*の合計は

特表平6-508390 (3)

5:

R<sub>1</sub>は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、5からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された5からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル；または、置換された、または置換されていない3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルキレン基またはアルケニレン基、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1つまたはそれ以上の空素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る。

14. Aがスルホン酸である、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

15. m\*が4であり、およびn\*が1であり、および対イオンがR\*を含有し、ここでR\*は同一かまたは各存在ごとに異なり、2からおよそ14までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシであって、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルである、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

16. ポリアニリン、および、スルホン酸HO SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、ここでR<sub>1</sub>は、C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-、C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-、C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-、4-ドデシルベンゼン、(L,D)-10-カンボル-、エチルベンゼン-、O-アニジン-5-、p-クロロベンゼン-、ヒドロキシベンゼン-、トリクロロベンゼン-、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-、4-ニトロトルエン-2-、ジノニルナフタレン-、4-モルホリンエタン-、および2-([トリス(ヒドロキシメチル)メチル]

アミノ)-1-エタン-からなる群から選択される；およびC<sub>6</sub>H<sub>12</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および5から9.5重量パーセントの量で該ポリアニリンと複合体を形成し、およそ10<sup>-3</sup>S-cm<sup>-1</sup>と同じか、それより大きな導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上の非プロトン酸を含有する、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、5から9.5重量パーセントの量で前記ポリアニリンと複合体を形成するドデシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ10<sup>-3</sup>S-cm<sup>-1</sup>と同じかまたはそれより大きい導電率を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキシフェノール、3-ベンタデルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレソルシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエトキシラートCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH、ここでx=10-14、n=1,2; x=6,8, n=1,0; x=10-12, n=3; x=6-8, n=2; ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、アルファ(ノニルフェノキレ)

-O-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシラートアンモニウム塩からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。

19. 加工し得る液状導電性高分子組成物であって、前記基剤が溶解状、融解状、あるいは液状のペルクポリマーまたはプレポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記基剤が付加的に液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項19に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

21. 前記溶媒が有機溶媒である、請求項20に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

22. 前記溶媒の調電率が約22より小さく、ここで、前記溶媒がおよそ6からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、植物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択される、請求項21に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

特表平6-508390 (4)

22. 前記可塑剤が $\alpha$ -ヘキシルオキシフェノール、 $\beta$ -ヘンタデシルフェノール、ノニルフェノール、 $\alpha$ -ドデシルレソルシノール、 $\alpha$ -(*tert*-オクチル)フェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、3,6-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチル $\alpha$ -トルエンスルホネート、エチル $\alpha$ -トルエンスルホネート、 $\alpha$ -ヘキシル $\alpha$ -トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、 $\alpha$ -ドデカノール、 $\alpha$ -トリダカノール、 $\alpha$ -ドコサノール、次の化学式のエトキシラート $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_z\text{OH}$ 、ここで $x=10-16$ 、 $n=1,3$ ； $x=6,8$ 、 $n=1,0$ ； $x=10-12$ 、 $n=3$ ； $x=6-8$ 、 $n=2$ ；ボリ(オキシ-3,2-エタンジイル)、アルファ(ノニルフェノキシ)- $\omega$ -ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシラートアンモニウム塩からなる群から選択される。請求項20に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

24. 前記ポリマーが、ボリエチレン類、インタクチャックポリプロピレン、ボリスチレン、ボリ(エチルビニルアセテート)、ボリブタジエン、ボリイソブレン、エチレン-ビニレン共重合体類、ボリ(塩化ビニル)、エチレン-プロピレン共重合体類、ボリシロキサン、ボリスルホン、ボリカーボネート類、ボリ(エチレンテレフタート)、アクリロニトリルのキモ重合体類および共重合体類、ボリ(ブチレンテレフタート)、ナイロン12、ナイロン8、ナイロン6、ナイ

ロン6、ナイロン4,6、非晶質ナイロン、ボリ(酢酸ビニル)、ボリ(ビニルブチラール)およびボリ(ビニルビロリドン)からなる群から選択される。請求項8に記載の導電性高分子組成物。

25. 請求項19に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物であって、該組成物がおよそ $10^{-8}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ より大きい導電率を有し、 $10^8$ オーム/平方(□)より小さい表面抵抗および485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、透明導体に固体化し得る、組成物。

26. 前記基材が融解状または液状のパルクポリマーを含有する、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

27. 前記基材が液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

28. 前記基材が溶媒、および、融解状または液状のパルクポリマーを含有する、請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

29. 前記基材が22より小さい導電率を有し、前記溶媒が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、植物油、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ13までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二氯化炭素、クロロホルム、プロモホルム、ジクロロメタン、

セルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジルアルコール、エボキシ類、およびアクリラート類からなる群から選択される。請求項28に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

30. 官能化したプロトン酸が22と等しいかまたはそれより小さい導電率を有する液体であり、前記プロトン酸が基材として十分に適している。請求項25に記載の加工し得る液状導電性高分子組成物。

31. ポリアニリン、および、該ポリアニリンと複合体を形成する官能化したプロトン酸を含有し、およそ $10^{-8}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ と等しいかまたはそれより大きい導電率および485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、請求項1-18に記載の導電性高分子物質。

32. 請求項1に記載の導電性高分子化合物であって、 $10^{-8}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ より小さい導電率および室温で22またはそれより小さい導電率を有し、効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸を有する混合物中に十分に混合されたフィルムを形成し得る極の分子量のポリアニリンを有し、該プロトン酸の対イオンが該基材と適合し、ポリアニリンと複合体を形成し、導体に、およそ $10^{-8}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ より大きな導電性を付与し、該導体が、 $10^8$ オーム/平方(□)より小さい表面抵抗および485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有するようになるために官能化された、有機溶媒、融解状ポリマーおよび

オリゴマーから選択される基材を含有する導動性の高分子組成物から形成される透明導体である、組成物。

33. 前記導体が $1000$ オーム/平方(□)以下の表面抵抗および475から675nmのスペクトル範囲で90%以上の透過率を有する、請求項32に記載の透明導体。

34. 少なくとも $10\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電率を有し、そして、ボリアニリンおよび(L,D)-10-カンカルスルホン酸を含有する請求項33に記載の透過性導体。

35. 以下の工程(αおよびβ)を包含する、導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の導電率を有する液状有機溶媒と必要に応じて非導電性、または半導性の基材ポリマーを含有する基材、および、前記溶媒および前記の必要に応じたポリマーと適合する官能化したプロトン酸を含有する、溶液の形成工程；および

b. 该溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液から前記溶媒の全部または一部を除去する工程。

36. 以下の工程(αおよびβ)を包含する、導電性高分子物質の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の導電率を有する液状有機モノマーの液状基材、および、該基材と適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

b. 该溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液中のモノマーの重合工程。

## 特表平6-508390 (5)

3.7. 以下の工程 (a および b) を包含する、溶液からの導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の誘電率を有する液体、および該液体および基材ポリマーおよび一つまたはそれ以上のバルク基材ポリマーと適合し得るように官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 該溶液から該溶液の全部または一部を除去し、該導電性高分子物品を生成する工程。

3.8. 以下の工程 (a および b) を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、該基材ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーと適合し得るように官能化したプロトン酸化合物を含有する溶液の形成工程; および

b. 該固体物品を得るために該モノマーの重合工程。

3.9. 以下の工程 (a および b) により、基材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法:

a. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された溶解状のポリマー基材中で十分に混合された官能化したプロトン酸化合物を含有する溶液物の形成工程; および

b. 該溶液物の固体化工程。

4.0. 請求項3.1-3.4に記載の透明電極を包む発光ダイオード。

4.1. ファイバー、ロッド、プロファイル、フィルム、コー

ティング、膜、コンテナー、包装、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-1.8、3.1-3.4、および3.4に記載の物質を包む導電性物品。

4.2.接着剤、粘着物、インキ、塗料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1.9-2.3および2.6-3.0に記載の物質を包む導電性液体。

4.3. 乳化重合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

4.4. 請求項3.1に記載の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する電界発光層を含有する導電性ホール-インジェクティング(hole-injecting)電極を含有するフレキシブルな発光ダイオード。

4.5. さらに、4.3以下の仕事開数を有する、電子注入コンタクト(electron-injecting contact)を含有する、請求項4.4に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

4.6. さらに導電性ホール-インジェクティング電極のコンタクトを保持するフレキシブルなポリマーを含有する請求項4.5に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

### 明細書

加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

### 発明の背景

#### 1. 発明の分野

本発明は、導電性ポリマー、およびより特徴すれば、置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの加工処理を調節する官能化したプロトン酸の使用、および有機液体および/または固体ポリマーの流動性(融解)状態での置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの溶解を調節する官能化したプロトン酸の使用に関する。本発明の他の見地は、有機液体中の置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの生成溶液、前記溶液を形成する溶液生成方法、および導電性ポリマー物品を形成する為の、前記溶液の使用方法に関する。さらに、他の見地は、前記のプロトン酸を含有する固相ポリマーおよび導電性物品についてのそれらの使用に関する。

#### 2. 先行技術

最近、高分子系の電気伝導率および電気化学に対する関心が高まっている。最近の研究成果により骨格類に広範囲の共役を有するポリマーの重要性が高まっている。

現在研究中の共役されたポリマー (conjugated polymer) 系の一つがポリアニリンである。Kobayashi Tetsuhikoら、J. Electroanal Chem.、「ポリアニリンフィルムで被覆された電極のエレクトロクロミズムに関する電気化学反応」、111 (1984) 281-281 には、ポリアニリンフィルムで被覆した電極の分光電気化学的測定が実施された種々の実験が記載されている。フランス国特許第1,512,729号、追加のフランス国特許第94,516号；英国特許第1,216,543号；「ポリアニリン酸塩の直流導電率」、H. Donamedoff, P. Kentier-Cristofolini, R. DeSur-vall, M. Jozefowicz, L.T. YuおよびR. Buvet, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 64, 1055 (1971)；「巨大分子物質の直続導電率」、L.T. Yu, M. JozefowiczおよびR. Buvet, Chim. Macromol., 1, 483 (1970)；「ポリアニリンをベースとしたフィルセジュニック (Fillogenic) 有機導電性ポリマー」、J. D. LaBarreおよびM. Jozefowicz, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 269, 964 (1969)；「半導性ポリマーの最近発見された性質」、M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perlebon, およびR. Buvet, J. Polym. Sci., Part C, 12, 1187 (1969)；「ポリアニリン酸塩の電気化学的性質」、F. Cristofolini, R. De Surville, およびM. Jozefowicz, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 268, 1366 (1969)；「プロトン性有機半導体を使用した電気化学的電池」、R. De Surville, M. Jozefowicz, L.T. Yu, J. Perlebon, R. Buvet, Electrochim. Acta, 13, 1451 (1968)；「芳香族アミンの酸化により生成

## 特表平6-508390 (B)

するオリゴマーおよびポリマー」、E. De Surville, M. Jozefowicz, および B. Bovet, Ann. Chem. (パリ), 1, 5 (1961) 「巨大分子化合物の直流電流導電率の試験研究」 L.T. Yu, M. Barredon, M. Jozefowicz, G. Belorgey, および E. Bovet, J. Polym. Sci. Polym. Symp., 19, 2931 (1961); 「オリゴマー・ポリアニリンの導電率および化学的性質」 M. Jozefowicz, L.T. Yu, G. Belorgey, および R. Bovet, J. Polym. Sci., Polym. Symp., 19, 2934 (1961); 「芳香族アミンの触媒酸化の生成物」 E. De Surville, M. Jozefowicz, および E. Bovet, Ann. Chem. (パリ), 1, 149 (1961); 「巨大分子半導体の導電率および化学組成」 Rev. Gen. Electro., 15, 1014 (1966); 「巨大分子半導体の化学的および電気化学的性質の関係」 M. Jozefowicz, および L.T. Yu, Rev. Gen. Electr., 15, 1008 (1966); 「固体状態のポリ-N-アルキルアニリンの調製、化学的性質、および電気伝導率」 D. Waller および M. Jozefowicz, Bull. Soc. Chim. Fr., 4087 (1972)。

米国特許第3,963,491号および第4,025,461号には、オリゴマー・ポリアニリン、および、特定の有機溶媒に溶解することおよび半導体組成物の形成に有用であることが示されている。8以下の一連のアニリンの繰り返し単位を有す、置換したポリアニリンが記載されている。欧州特許第0017717号には、米国特許第3,963,491号および第4,025,461号に記載の組成物の明確な進歩があり、およびポリアニリンのオリゴマーおよび適切な

バインダーポリマーの使用によって、ポリアニリンがラテックス複合物中に形成され得ることを記載している。

高分子量のポリアニリンは、ドーピングされたまたはプロトン化された物質の相当程度の電気伝導率と共に、その優れた化学的安定性により、有望な導電性ポリマーの一つであることが明らかになってきた。しかしながら、有用な物やデバイスへのポリアニリン高分子体の加工は、問題を有する。軟化点または、融点以下の温度でポリマーが分解するため、熱解加工は、不可能である。さらに、主な困難な点は、高分子量ポリマーを溶解する方法を見いだすことである。

近年、ポリアニリン(導電性のエメラルジン(emeraldine)塩形成体または絶縁したエメラルジン塩基形成体のいずれも)が特定の強酸溶液から、有用な物品の(例えば、方向性を有するファイバー類、テープ類など)を形成し得ることが証明された。これら強酸からの溶液加工により、ポリアニリンと、特定の強酸に溶解し、それによって有用な物品を作成する他のポリマー(例えば、ポリアミド、芳香族ポリアミド(アラミド)、など)との複合物、あるいはポリブレンドを形成することが可能である。「濃硫酸溶液中から紡いたポリアニリンの電気伝導性ファイバー」 A. Andreatta, Y. Cao, J. C. Chiang, A.J. Heeger および P. Smith, Synth. Met., 11, 383 (1988); 「ポリアニリンのX線回折」 Y. Moon, Y. Cao, P. Smith および A.J. Heeger, Polymer Communications, 10, 191 (1989); 「ポリアニリンの性質における化

学的重合条件の影響」 Y. Cao, A. Andreatta, A.J. Heeger および P. Smith, Polymer, 30, 2305 (1989); 「結晶性ポリアニリンの磁化率」 C. Pits, Y. Cao, および A.J. Heeger, Solid State Commun., 71, 243 (1989); 「部分的結晶性ポリアニリンの分光法および過渡的な光伝導性」 S.D. Phillips, G. Yu, Y. Cao, および A.J. Heeger, Phys. Rev. B, 32, 10702 (1989); 「ポリアニリンの溶液中および固相中の分光学的研究」 Y. Cao および A.J. Heeger, Synth. Met., 22, 263, (1989); 「溶液中の一次元鎖の磁化率」 C. Pits, Y. Cao, および A.J. Heeger, Solid State Commun., 71, 607 (1989); 「ポリアニリンとポリ(d-フェニレンテレフタルアミド)との電気伝導性ポリブレンドファイバー」 A. Andreatta, A.J. Heeger および P. Smith, Polymer Communications, 11, 275 (1990); 「硫酸および硝酸溶液から加工されたポリアニリン: 電気学的、光学的および磁気学的性質」 Y. Cao, P. Smith, および A.J. Heeger, Conductive and Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Photo-electronics, and Molecular Electronics, J.L. Bredas および R. R. Chance 著(Kluwer Academic Publishers, オランダ, 1990)。

米国特許第4,983,322号には、置換されたまたは置換されていない導電性ポリアニリンの溶液および可塑化組成物、および、このような溶液または組成物を形成する方法、および、導電性物品を形成するための上記の使用について、記載され

ている。前記ポリアニリン物質は、 $\text{FeCl}_3$ のような酸化剤の添加により可溶化し得た。生成した化合物は電荷移動塩であるので、高導性構造が要求される; 特定すれば、結晶率が25に等しいか、より大きく、および双極子モーメントが3.25に等しいか、より大きい値を必要とする。

絶縁エメラルジン塩基形成体を出発物質として、ポリアニリンは、2種の独立したドーピング経路によって、導電性を得得し得る:

(1) 電気化学的(電気化学的電荷移動反応によって、)または化学的( $\text{FeCl}_3$ のような過剰な酸化剤による化学反応によって、)のいずれかの酸化;

(1') プロトン酸(例えば、pHが2~3以下の水性環境下で)に曝すことによる酸-塩基化学的プロトン化。 (1) 「ポリアニリン」: J.-C. Chiang および Alan G. MacDiarmid により、Synthetic Metals 11 193 (1988)に記載された金属レジメ(Metallic Regime)へのエメラルジン形成体のプロトン酸ドーピング。(2) T. R. Salaneck, I. Lundström, T.-S Huang および A.G. MacDiarmid により、Synthetic Metals 11 207 (1988)に記載されたポリアニリンの二次元的表面の「状態」図式。

これら二つの異なる経路は、明白に異なる最終状態を導く。(1)においては、酸化が共役した鎖上の電子の総数に変化を引き起こし、導電性を与える。(1')においては、電子の総数に変化はなく、イミンの窒素部位のプロトン化によ

り、物質に導電性が付与される。

導電性ポリアニリンの分野では一般に、半導体または導電体を生成し、その後、通常の非極性または弱極性の有機溶媒にポリアニリンの導電性形態を溶解あるいはその溶液中で可塑化する程度まで、高分子量のポリアニリンをドーピングすることは不可 能と考えられてきた。本明細書中に使用される、「可塑化すること」および「可塑化組成物」という用語は、固体ポリマーに可動性(軟化)、および非脆化性を付与するのに十分な程度に混合された液相または半固体相を含有する固体ポリマーの加工行程および生成物を表わす。この液状または半固体状の添加物は、「可塑剤」として知られる。可塑物質の性質のより詳細な説明は、*Berry R. Allcock および Frederick W. Lampe's Contemporary Polymer Chemistry*、Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J. (1981), P. 11に記載している。

通常の非極性または弱極性液体を含有する、溶液または可塑化体、または、その他の加工し得る形態の存在しない場合においては、導電性ポリアニリンから作られた有用な導電性物品、または導電性ポリアニリンと他のポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー、ポリ(エチルビニルアセテート)、等)との複合体あるいはポリブレンドを容易におよび経済的に、形成する能力は、限られる。そのため、形成された導電性ポリアニリン物品、特定すれば、パルク物質(導電性ポリアニリンおよび/また

は複合物、または導電性ポリアニリンと他のポリマーとのポリブレンド)から作られた物品、およびフィルム板、ファイバー膜およびコーティング剤類の作成を容易にするための技術および物質が必要とされている。

一つの見地として、本発明は、透明導電性ポリマーを調導する可塑性の導電性ポリアニリンを提供する。この分野での先行技術は、Shackletteら(米国特許第4,963,206号、1990年10月16日)による、アクリルフィルム(Acrylic film)をトル酸(p-トルエンスルホン酸)水溶液中のアニリントシラートと過酸酸アンモニウムとの混合物に曝すことにより、アクリル上に導電性ポリアニリンフィルムを塗布することが含まれる。従って、導電性ポリアニリンフィルムが基材中で、インサイチック(in-situ)に重合された。Fukunishiら(日本国特許出願第62146326号、1988年6月17日)は、ピロールおよびアニリンのインサイチック重合による高分子複合体を調整するために同様の技術を使用した。Takahashiら(日本国特許出願第63268733号)は、薄い半透明性フィルムを電解重合により調製した。Sakaiら(日本国特許出願第63215772号、1991年9月8日)は、π-共役構造を有するポリマーの存在下でのアニオン性高分子電解質を形成し得るモノマーの重合により、導電性高分子組成物を作製した。薄い透明性フィルムは電気的に析出した。

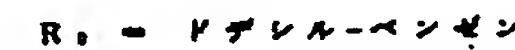
他の見地では、本発明は、新規な発光ダイオード(LED)構造の形成に、かかる導電性ポリマーを適応し得る。LEDおよび

それらの作製に関する引用例は以下を包含する: Burroughs, J. H., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Marks, I.H., MacKay, E., Friend, R.B., Burns, P.L. および Holmes, A.B., *Nature*, 341, 539-541 (1990); Braun, D. および Heeger, A.J., *Applied Physics Letters*, 41, 1982-1984 (1982); Burns, P.L., Holmes, A.B., Kraft, A., Bradley, D.D.C., Brown, A.R., Friend, R.B., および Gymer, R.W., *Nature*, 351, 47-49 (1991); および Gram, G., Leditschky, O., Ulrich, B., および Leising, G., *Advanced Materials*, 4, 38-39 (1992)。

#### 発明の概要

本発明は、導電性高分子組成物に関する。これら組成物は、基材物質と充分に混合された混合物(溶液など)中の導電性ポリアニリンを含有する。用語「基材」は、非導電性または半導性(すなわち、導電率が $10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下)の有機被体および導電率がおよそ $10^2$ 以下ポリマーの範囲を示すために使用される。より特定すれば、これら組成物は、フィルム状でファイバーを形成し得る程の分子量のポリアニリン、基材、および対イオンが基材と適合し得るように官能化したプロトン酸ドーパントを含有する。本基材は固体ポリマーであり得る。このポリマーは融解形態(融解物)であり得る。それは、単独で、あるいは付加的に有機溶媒であり得る。本明細書で使用される、「官能化したプロトン酸」は、一般に、 $\text{M}^+ (\text{M}^-$

$-\text{R}_0)$ で表され、対イオンのアニオン種、 $(\text{M}^-\text{R}_0)$ が、官能基、または、典型的に、非極性または弱極性有機被体、または固体または融解状のオリゴマーまたはポリマーを含有する基材と適合し得るように選択されたポリマー骨格への結合である $\text{R}_0$ を包含する、プロトン酸である。説明に役立つ例を以下に示す:



官能化したプロトン酸は液体でありまたは可塑性を有する場合、それは基材の一部あるいは全てを置換し得る。

従って、一つの見地として、本発明は、高い導電性で、高度に加工し得る、コスト上有利な、ポリアニリンをベースとした、導電性ポリマーを提供する。これら物質は、基材(前述した)、ポリアニリンおよび基材と適合し得るように選択された対イオンを有するプロトン酸ドーパントを有することにより特徴付けられる。これら物質は、固体の高分子基材を有する、固体であり得るし、あるいは、融解状のポリマーおよび/または、必要に応じて、基材として溶解したポリマーを添加した溶液とともに、加工し得る液体または半固体であり得る。

本発明の固体生成物は、ポリアニリン/ドーパント導電性種が予期せぬ程の低濃度でも、高い導電性を有することで特徴付けられる。この導電率は、その生成物がポリアニリンを分散した微粒子状態としてではなく、連続した状態(すなわち

ち、溶解して)で提供していることを示している。これは、クロ実験により、固体ポリマー基材化物質が、低濃度(10%以下、さらには1%以下、または時には、0.1%以下)のポリアニリンであっても、ポリアニリンの連続した網状組織(eeb)を有することが、確認されている。

本発明の生成物はまた、用いた物質に依存して、透明形態で形成され得ることで特徴付けられる。

本発明の他の見地は、また、本発明の基材化された組成物から導電性物品を形成する方法に関し、次の工程を包含する:

a. ポリアニリン、液状有機溶媒、必要に応じて基材ポリマーを含有する基材、および、前記の溶媒および前記の必要に応じたポリマーと適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 前記の溶液から該要求物品の作成後または同時に前記の溶液からの前記の溶液の全部または一部の除去工程。

さらに、本発明の他の見地は、本発明による組成物から導電性物品を形成する方法に関し、次の工程を包含する:

a. ポリアニリン、液状有機モノマーの液状基材、および前記の基材と適合し得る官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 前記の溶液から該要求物品の作成後または同時に前記溶液中の前記モノマーの重合工程。

さらに、本発明の他の見地は、以下の工程を包含する、第

a. ポリアニリン、官能化したプロトン酸基質、および、非極性または弱極性の熱可塑性ポリマーからなる群から選択される融解状のポリマー基材を含有する溶融物の形成工程; および

b. 前記溶融物の固体化工程。

これらプロセスの何れも付加的にその物理的、電気的性質の向上のため、物品の形状の引張あるいは曲げの工程を包含し得る。

本発明のまた別の見地は、本発明に従って、ポリアニリンと1種またはそれ以上の基材ポリマーとのポリブレンドから作成される導電性物品および導電性層に関する。

本発明の組成物および方法は、ポリアニリンおよび一つまたはそれ以上の基材ポリマーから作成される、導電性物品、およびそれに関する全ての形状、例えば、射出成形またはバルク押し出しにより作成される物品、または、樹脂上または樹脂での、溶液プロセッシング(例えば、フレキシブルなフィルム類、テープ類、またはファイバー類)の方法により作成される物品を提出する、そしていずれも安定である。このような物品は光学的特質または透明性を保持し得る。

より具体化すれば、本発明によるポリマーは、必要になれば、可動および着色され得る発光ダイオードに使用される導電性層を形成する。

本見地にたてば、フレキシブルな発光ダイオードは、溶液からキャストした溶解性ポリアニリン(PANI)を使用して、

液から、複合物、または、導電性ポリアニリンと基材ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー類、ポリ(エチレンビニルアセテート)、ポリ塩化ビニル、等)とのポリブレンドである、導電性物品を形成する方法に関する:

a. ポリアニリン、溶液、および、溶液および基材ポリマーと適合し得る官能化したプロトン酸、および1種またはそれ以上の基材ポリマー(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エラストマー類、ポリアミド類、ポリ(エチレンビニルアセテート)、ポリ塩化ビニル、等)を含有する溶液の形成工程; および

b. 前記溶液からの前記の溶液の全部または一部の除去し、前記導電性物質を生成する工程。

さらに、本発明の他の見地は、複合物、または、導電性ポリアニリンと基材ポリマーとのポリブレンドである、固体の導電性物品を形成する方法に関する、次の工程を包含する:

a. ポリアニリン、前記基材ポリマーのモノマー前駆体、液状有機モノマーより作成された基材、および前記基材およびモノマーと適合し得る官能化したプロトン酸基質を含有する溶液の形成工程; および

b. 固体を得るために該モノマーの重合と、必要に応じた溶液の除去工程。

さらに、本発明の他の見地は、基材で導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法に関する、以下の工程を含む:

透明でフレキシブルな、ホール-インジェクティング(hole-injecting)電極として、フレキシブルな高分子基材上に形成され得、そして溶液からキャストした半導性(共役された)ポリマーを使用して、電界発光層として形成される。本半導性(共役された)ポリマーは、共役体(従って、その後の高温での熱処理を必要としない)、または、前駆体ポリマー(焼いて、高温での熱処理により半導性体に転換する)のいずれでも存在し得る。

これら発光ダイオードは、透明なインジェクティング(injecting)電極として、フレキシブルな導電性ポリアニリンを、活性な電界発光層として、半導性(共役された)ポリマーを、および、基材として、フレキシブルな単純の有機高分子フィルムを含有し得る。これらLEDsは、デジタルエレクトロニクスに矛盾しないバイアス(すなわち、5ボルト以下の電圧)で電流を送るように形成され得る。

#### 図面の簡単な説明

図1Aおよび1Bは、導電性ポリアニリンドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)純量のアニリン換り返し単位に対するモル比の関数としての、キシレン中のDBSA-プロトン酸複合体の溶液濃度を示したグラフである。

図2Aは、ポリアニリン-DBSA複合体およびイソタクチックポリプロピレンを含有するキシレン溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4電子導電率の、フィルムの組成に対

するグラフを示す。

図28は、ポリアニリン-DBSA複合体および、ナイロン12またはナイロン4.6を含有するヨクレゾール溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。白抜きおよび黒塗の記号は、それぞれ、ナイロン12およびナイロン4.6を表す。

図3は、ポリアニリン-DBSA複合体および、超高分子量のポリエチレンを含有するキシレン溶液から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。白抜きの記号は引張っていい、(等方性の)フィルムを；黒塗の円は延伸比40まで、103℃のホットプレート上で引張ったフィルムである。

図4は、ポリアニリン-DBSA複合体および、ポリスチレンまたはポリ(3-オクチルテオフェン)を含有するクロロホルム溶液から調製されたポリブレンドフィルムの組成の関数としての、4端子導電率のグラフである。白抜きおよび黒塗の記号は、それぞれ、ポリスチレンおよびポリ(3-オクチルテオフェン)を表す。

図5は、ポリアニリン-DBSA複合体およびポリエチレンを含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。白抜きおよび黒塗の記号は、DBSAのアニリン綴り返し単位(PbN)に対するモル比がそれぞれ、0.3、1.0であったことを表す。

図6は、ポリアニリン-DBSA複合体およびナイロン12を全

て有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率の、フィルムの組成に対するグラフである。DBSAのアニリン綴り返し単位(PbN)に対するモル比は0.3であった。

図7は、可塑剤メサモール(Messamoll)の存在下または非存在下でのポリアニリン-DBSA複合体およびポリ(塩化ビニル)を含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。白抜きの三角および円は、DBSAのアニリン綴り返し単位(PbN)に対するモル比がそれぞれ、0.3、1.0の組成物であることを表す。黒塗の円は、組成物のPbN、DBSAおよびメサモールが1:0.3:0.3であることを表す。

図8は、ポリアニリン-ジオクチルヒドロゲンファスフェート(DOIP)複合体およびポリ塩化ビニルを含有する溶融物から調製されたポリブレンドフィルムの4端子導電率のフィルムの組成に対するグラフを示す。DOIPのアニリン綴り返し単位(PbN)に対するモル比は、0.33であった。

図9は、3種のPAH/CSAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図10は、種々のPAH濃度での、PAH/CSA/PMMAフィルムの導電率のグラフである：

図11は、PAH/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図12は、種々の厚みのPAH/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図13は、PAH/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図14は、PAH/CSA/PMMAフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図15は、種々のPAH濃度での、PAH/DBSA/PMMAフィルムの導電率のグラフである：

図16は、種々のPAH濃度での、PAH/CSA/PVAcフィルムの導電率のグラフである：

図17は、PAH/CSA/PVAcフィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図18は、種々のPAH濃度での、PAH/CSA/PCフィルムの導電率のグラフである：

図19は、種々のPAH濃度での、PAH/CSA/ポリ(アクリロニトリル)フィルムの導電率のグラフである；および

図20は、種々のPAH/CSA/ポリマー-フィルムの連続可視透過率スペクトログラムである：

図21は、本発明のLEDの半略透視図である。

図22は、本発明のLEDについての波長の関数としての、吸光度および光エネルギーセンスのグラフである。

図23は、本発明のLEDについてのバイアス電圧の関数としての、電流のグラフである。

図24は、バイアス電圧の関数としての、これらLEDで観察された光強度のグラフである。

#### 発明の詳細な説明

本発明で提供され、使用された導電性物質および層は、典型的には3通りの成分を含有する。

(I) 1つまたはそれ以上の置換されたまたは置換されていないポリアニリン；

(II) 有機基材相。これは、固相または液相であり得る。それは有機液体であり得る。それは有機固体または、融解したまたは軟化したポリマーのような半固体であり得、または、特定の環境下では、それが液体であり全体的には、過度の極性を有しない場合、すなわち広く非極性の範囲を有する時には、(III)に記したプロトン酸であり得る。それは3つあるいはそれ以上のこれら物質の混合物であり得、その導電率は約2以下である。

(III) 対イオンが基材と適合するように官能化されている、1つまたはそれ以上の官能化したプロトン酸培養。

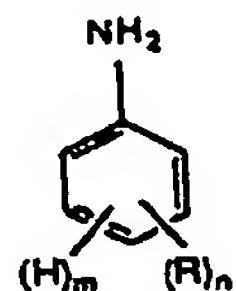
適当な選択により、これら物質から透明導電性生成物が提供される。

#### ポリアニリン

成分の一つは、置換されたまたは置換されていないポリアニリンである。用語「ポリアニリン」を本出願明細書中で使用される場合は、文脈より特定の非置換体のみを意味することが明らかでない限り、それは一般に置換されたまたは置換されていない物質を包含するように使用される。一般に、本

発明において使用されるポリアニリンは、フィルム状およびファイバーを形成し得る程の分子量のポリマーおよび共重合体であり、式 I で表される置換されていないおよび置換されたアニリンの重合により説明される：

式 I



ここで

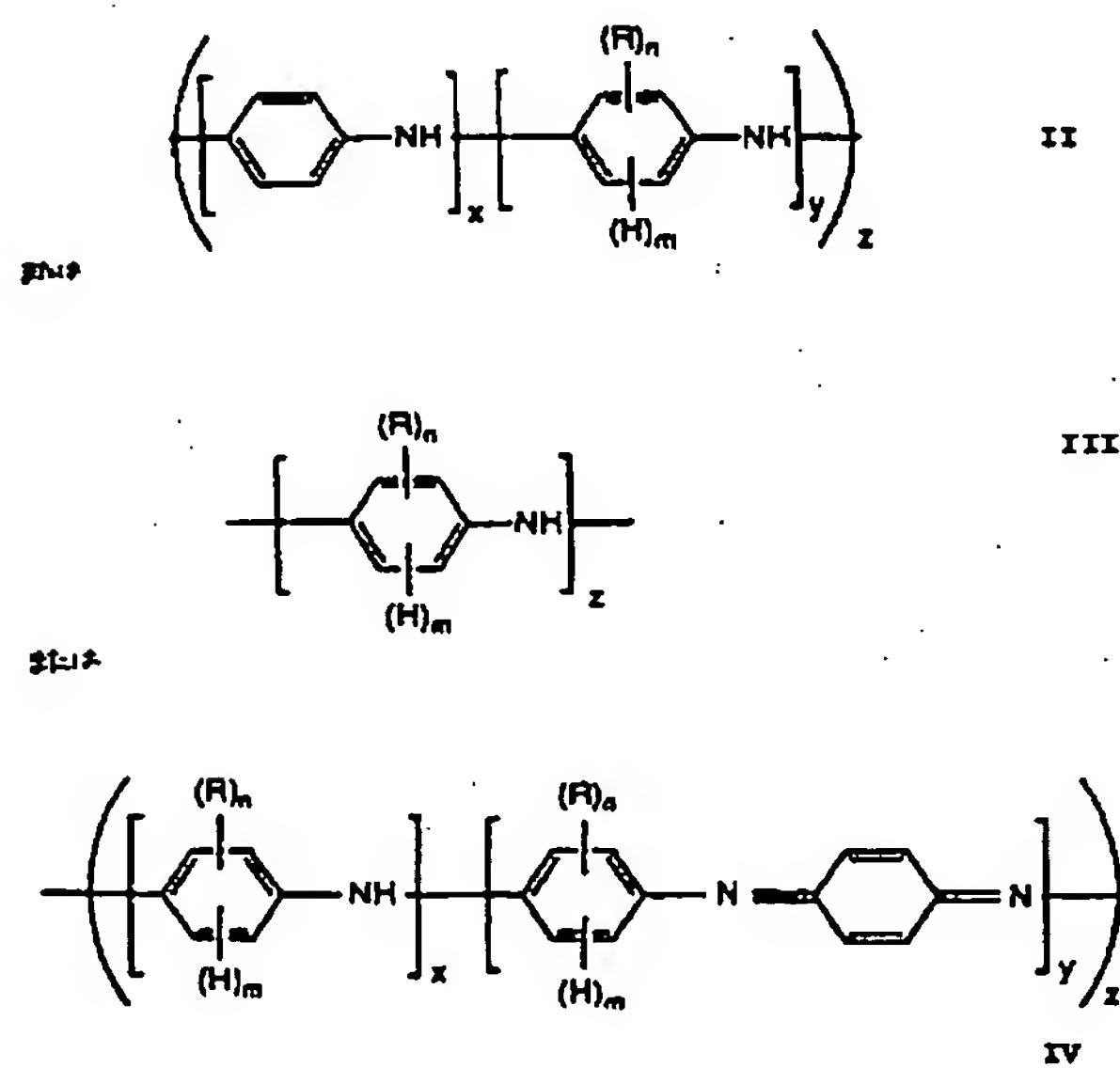
 $n$  は 0 から 4 までの整数； $m$  は 1 から 5 までの整数で、ただし  $n$  より  $m$  の合計は 5 に等しい； および

$R$  は、各存在ごとに同一かまたは異なるように独立して選択され、そして、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ (alkylthio)、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アリール、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホエル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または、1 つま

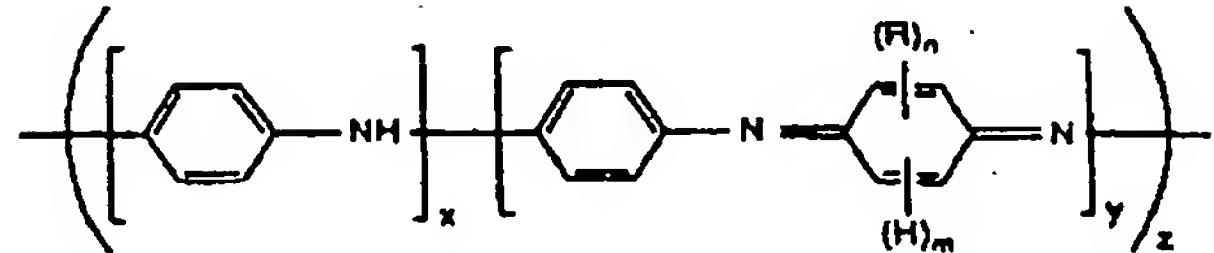
たはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロ、ニトロ、シアノまたはエクスボリ (exopoly) 部分で置換されたアルキルであり； または、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、またはスルホン酸部分からなる群から選択される； または、任意の二つの  $R$  基が一緒にになって、3、4、5、6 または 7 員環の芳香族または脂環式環であって、該環は、一つまたはそれ以上の二価の空素、硫黄または酸素原子を含有し得る。アルキレンまたはアルケニレン鎖を形成し得る。本発明範囲を固定せずに、種々の  $R$  基のサイズは、およそ 1 つの炭素 (この場合はアルキル) から 2 つまたはそれ以上のおよそ 20 炭素までの範囲であり、 $n$  個の  $R$  基の総数がおよそ 1 からおよそ 10 までの範囲である。

本発明の実施において有用なポリアニリンの例示として式 II から V に表した：

(以下余白)



または



ここで：

$n$ 、 $m$  より  $R$  は、水素が重合物中の共有結合と置換した時、 $m$  が 1 減少し、そして  $n$  より  $m$  の合計が 4 になること以外は、前記と同じである：

 $y$  は、0 と等しいかそれより大きい整数である； $x$  は、1 と等しいかそれより大きい整数であるが、ただし、 $x$  より  $y$  の合計が 1 以上であり； および $z$  は、1 と等しいかそれより大きい整数である。

以下の一覧表は、本発明の実施において有用なポリマーおよび共重合体を調製するために使用される置換されたまたは置換されていないアニリンの例示である。

$x=1, z=1$	$2, 5-\text{D}-\text{I}\text{N}=\text{N}-\text{H}$
$0-\text{D}-\text{I}\text{N}=\text{N}-\text{H}$	$2, 3-\text{D}-\text{I}\text{N}=\text{N}-\text{H}$
$0-\text{D}-\text{I}\text{N}=\text{N}-\text{H}$	$2, 6-\text{D}-\text{I}\text{N}=\text{N}-\text{H}$

特表平6-508390 (11)

0-2987ニ97	2,5-9'ジトキシ7ニ97
0-2987ニ97	2,5-9'ジトキシ7ニ97
0-2987ニ97	0-9777ニ97
2-7'ジ87ニ97	2-7'ジ87ニ97
2-7'ジ87ニ97	2,5-9'ジ007ニ97
0-19987ニ97	3-(n-7'ジ88887)改
4-7'047ニ97	jニ97
2-7'047ニ97	
3-7'047ニ97	2,6-4'ジトキシ7ニ97
3-7'047ニ97	4-1637'17ニ97
4-7'047ニ97	4-19987ニ97
3-900-2-1トキシ7ニ97	3-7'147ニ97
3-900-2-エキク7ニ97	4-7'147ニ97

有用なR基の例はアルキル（例えばメチル、エチル、オクチル、ノニル、tert-ブチル、ネオベンチル、イソプロピル、sec-ブチル、ドデシルなど）、アルケニル（例えば1-ブロペニル、1-ブチニル、1-ベンチニル、1-ヘキセニル、1-ヘプチニル、1-オクチニルなど）；アルコキシ（例えばプロポキシ、ブトキシ、メトキシ、イソプロポキシ、ベントキシ、ノノキシ、エトキシ、オクトキシなど）、シクロアルケニル（例えばシクロヘキセニル、シクロベンチニルなど）；アルカノイル（例えばブタノイル、ベンタノイル、オクタノイル、エタノイル、ブロバノイルなど）；アルキルスルフィニル、アル

ホン酸フェニル、および対応するカルボン酸）。  
そしてまた、有用なR基の例は、任意の二つのR基から形成される二価の部分があり、例えば、次式で表される部分である：

$-(CH_2)_n-$

これは、nは0からおよそ9までの整数であり、たとえば、 $-(CH_2)_1$ 、 $-(CH_2)_2$ および $-(CH_2)_3$ 、または必要に応じて、例えば $-CH_2-SCl_2$ および $-CH_2-O-CH_2-$ のように、酸素および硫黄のヘテロ原子を含有する部分である。他の有用なR基の例は、例えば2価の1,3-ブタジエンおよび類似の部分のような、不飽和の共役二重結合を1からおよそ3個含有する2価のアルケニレン類である。

本発明の実施において使用する、好ましいポリアニリンは、前記の式I～Vに表されるものであって：

nは0から2までの整数；

mは2から4までの整数で、ただし $n+m$ の合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、または、カルボン酸またはスルホン酸置換基で置換されたアルキルである；

xは、1と等しいかそれより大きい整数である；

yは、0と等しいかそれより大きい整数であり、ただし、xおよびyの合計がおよそ1より大きい。およびzは、およそ10と等しいかそれより大きい整数である。

特に好ましい実施例の中で、本発明の実施において使用する、最も好ましいポリアニリンは、前記の式I～Vに表されるものであって：

nは整数であって、0あるいは1；

mは整数であって、3あるいは4、ただし $n+m$ の合計は4に等しい；

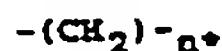
Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシル；

xは、2と等しいかそれより大きい整数である；

yは、1と等しいかそれより大きい整数であり、ただし、xおよびyの合計がおよそ8より大きい；および

ホン酸フェニル、および対応するカルボン酸）。

そしてまた、有用なR基の例は、任意の二つのR基から形成される二価の部分があり、例えば、次式で表される部分である：



ここで、nは、およそ3からおよそ7までの整数であり、たとえば、 $-(CH_2)_1$ 、 $-(CH_2)_2$ および $-(CH_2)_3$ 、または必要に応じて、例えば $-CH_2-SCl_2$ および $-CH_2-O-CH_2-$ のように、酸素および硫黄のヘテロ原子を含有する部分である。他の有用なR基の例は、例えば2価の1,3-ブタジエンおよび類似の部分のような、不飽和の共役二重結合を1からおよそ3個含有する2価のアルケニレン類である。

本発明の実施において使用する、好ましいポリアニリンは、前記の式I～Vに表されるものであって：

nは0からおよそ2までの整数；

mは2から4までの整数で、ただし $n+m$ の合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ12までの炭素原子、シアノ、ハロゲン、または、カルボン酸またはスルホン酸置換基で置換されたアルキルを有するアルキルまたはアルコキシである；

xは、1と等しいかそれより大きい整数である；

yは、0と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ8より大きい。および

zは、およそ6と等しいかそれより大きい整数である。

本発明の実施において使用する、特に好ましいポリアニリンは、前記の式I～Vに表されるものであって：

nは0から2までの整数；

mは2から4までの整数で、ただし $n+m$ の合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシ、または、カルボン酸またはスルホン酸置換基で置換されたアルキルである；

xは、1と等しいかそれより大きい整数である；

yは、0と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ1より大きい。およびzは、およそ10と等しいかそれより大きい整数である。

特に好ましい実施例の中で、本発明の実施において使用する、最も好ましいポリアニリンは、前記の式I～Vに表されるものであって：

nは整数であって、0あるいは1；

mは整数であって、3あるいは4、ただし $n+m$ の合計は4に等しい；

Rは、1からおよそ4までの炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシル；

xは、2と等しいかそれより大きい整数である；

yは、1と等しいかそれより大きい整数であり、

ただし、xおよびyの合計がおよそ8より大きい。および

とは、およそ15と等しいかそれより大きい整数である。本発明の最も好ましい実施例は、置換されていないアニリンから誘導されたポリアニリンである。すなわち、ここでは0であり、mは5(モノマー)または4(ポリマー)である。

一般に、本発明の実施において、特に有用であるポリアニリンは、「フィルム状およびファイバーを形成し得る程の分子量」である。本明細書中で使用する「フィルム状およびファイバーを形成し得る程の分子量」とは、一般に、およそ10,000ダルトンを超える重量平均分子量を意味する。このような溶解性ポリマー類を含有する溶液は、一般にキャストされ、薄く、単独のフィルム状に形成されるか、あるいは凝集し、形狀を維持し、好ましくは、屈曲時にも崩壊しないフィルムおよびファイバーに押し出し成形され得る。

一般に、本発明の有利な点は、プロトン化された導電体中の置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、青緑液体に溶解し得ることである。そしてこのようなメリアニリンは8個のモノマーの繰り返し単位を有する。これらは、米国特許第3,163,418号および第4,028,463号に記載のポリアニリン類よりもかなり高度に圧縮されている。高分子量のために、この置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、バインダーの必要なしに、表面に被覆し得るしあるいはファイバーに防ぎ得る。すなわち、そのバインダーは、高分子組成物であり、米国特許第3,163,418号および第4,028,4

63号に記載された低分子量オリゴマーポリアニリン類とは一般に異なる、ポリアニリンと結合し、その安定性を改善する。フィルムまたはファイバーを形成するポリマーとなる、置換されたまたは置換されていないポリアニリンの分子量は、繰り返し単位の数、および置換基の数および置換パターンを包む、多くの因子により、幅広く変化し得る。一般に、置換されたまたは置換されていないポリアニリンは、モノマーの繰り返し単位の数が少なくともおよそ30である、フィルムおよびファイバーを形成し得る程の分子量である。本発明の好ましい実施態様においては、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ75であり、そして、特に好ましい実施態様においては、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ200である。特に好ましい実施態様の中でも、最も好ましいのは、繰り返し単位の数が、少なくともおよそ250である実施態様である。

このようなポニアニリンは、本発明の実施において、どの様な物理的形状であっても、都合よく使用され得る。これらの有用な形狀の例は、Green, A. G., やび Woodhead, A. E., 「アニリンブラックおよび類似の化合物、パート1」 *J. Soc. Chem. Ind.*, Vol. 101, pp. 1117 (1912) やび Kobayashiら、「ポリアニリンフィルムで被覆された電極の...電気化学的反応」 *J. Electroanal. Chem.*, Vol. 177, pp. 261-91 (1984)。これらは本明細書中に引例として援用する。置換されていないポリアニリンの有用な形狀は、ロイコエメラルジン、プロトエメラルジン、エメラルジン、ニグルアニリンおよびトル

#### -プロトエメラルジン形狀を包含する。

有用なポリアニリン類は、化学合成法により調製され得る。例えば、少なくともおよそ110の繰り返し単位を有するポリアニリンの一つの形狀は、過剰の1M ECI中で、アニリンと過硫酸アンモニウム( $(NH_4)_2S_2O_8$ )との処理により調製され得る。このパウダー形態のポリアニリンは、青緑色の色彩である。メタノール洗浄、および風乾後、この物質はおよそ $10^3\text{-cm}^{-1}$ の導電率を示す。このポリアニリンの導電体は、エクノール中で、水酸化アンモニウムと処理され、紫色の $10^3\text{-cm}^{-1}$ より小さい導電率を有するポリアニリンの非導電体を形成し得る。ポリアニリンの種々の化学的形狀の調製のためのその他の化学的方法は、前記のGreenらの文献に詳細に記載されている。

有用な形狀のポリアニリンは、電気化学的にも調製され得る。例えば、有用な形狀のポリアニリンは、フルオロホウ酸銀水溶液中の白金箔の陽極上での電気化学的なアニリンの酸化により調製され得る。

#### 官能化したプロトン酸

本発明による導電性組成物の二つめの成分は、その対イオンの非導電性液体またはポリマー基材と適合するために官能化されている、「官能化したプロトン酸」である。本明細書中で使用される「プロトン酸」とは、ポリアニリンをプロトン化し、そのポリアニリンで、およそ $10^{-11}\text{S/cm}$ と等しいか

より大きい導電率を有する複合体を形成する酸である。好ましいプロトン酸は、ポリアニリンをプロトン化し、複合体を形成するものであり、その複合体は、およそ $10^{-6}\text{S/cm}$ より大きい導電率を有するものである。そして、特に好ましいプロトン酸は、およそ $10^{-3}\text{S/cm}$ より大きい導電率を有する、ポリアニリンとの複合体を形成するものである。これら特に好ましい実施態様の中で、最も好ましいものは、 $0.1\text{S/cm}$ より大きい導電率を有する、ポリアニリン複合体を形成するプロトン酸である。プロトン酸はJ.C. Chiang やび Alan G. Mac Diarmidによる文献; および、前記の、T.R. Salaneckらによる文献に記載されるように、導電性高分子技術分野におけるドーベントとしてよく知られているが、例えば非極性または弱極性有機液体のような非導電性基材と適合する必要はない。本明細書中で使用される「官能化した」プロトン酸とは、ポリアニリンをプロトン化し、そのポリアニリンと複合体を形成するような酸である。そしてその複合体は、およそ $10^{-1}\text{S/cm}$ と等しいかより大きい導電率を有し、前記生成物の三つの成分を構成する基材と混和または、その基材に溶解(単なる分散とは異なり)するようになされ得る。これらの性質の観点から、酸は、溶質とみなされ、そして基材は溶媒とみなされ得る。

このような官能化は、ポリアニリン複合体を溶解などによって、ホモジナイズし、基質とする。このような溶解化および/または充分な混合により、基材中の導電性種の本質的

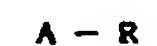
な連続ネットワークを生じ、本基材は、不連続相として、あるいは好ましくは、共連続相 (co-contiguous phase) として、提供され得る。これは、組成物全体に高レベルの導電性を付与する--導電性物が、整列した粒子などとして存在する場合の標準値よりも何倍も高い導電率が達成される。

以下に記すように、使用される基材相は、有機液体および/または培養したポリマーを包含する。官能化したプロトン酸と基材との間の「適合性」の測定において、有用な化学的な溶解性-混和性に関する規則を以下に記す。例えば、ポリマーとして、ケトン類またはエスアル類 (有機溶媒として) またはポリ (エステル) 類、ポリ (アリーラート) (arylate) 類、またはポリ (アミド) 類のような極性の高い基材によるプロトン酸対イオンにおける官能化は、対イオン基の極性の性質を促進されるか、または最低でも実質的に減少させない。

逆説に、好ましい非極性あるいは、弱極性の基材 (例えば、液体として、アルカン類または芳香族炭化水素類またはハロ炭化水素類、またはポリマー基材として、ポリ (オレフィン) 類、例えばポリスチレンのような、ビニルポリマー類、ポリメタクリルレート類、または例えば、エチレンブロピレンジエンセノマー共重合体のようなエラストマー類)、による官能化は、非極性基材中への対イオンの溶解性を増大または付与せし得るように、対イオンに非極性または弱極性領域を提供し得る (例えば対イオンに炭化水素テールを加える)。

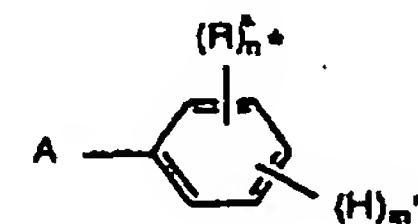
ある意味で、非極性基材の場合において、このような酸は、

界面活性剤として作用し、そしてそれにより、非極性または弱極性有機基材と適合する極性対イオンを供給する。一般に、本発明において使用する官能化したプロトン酸は、式V I およびVI I に表す:



V I

または



V I I

ここで:

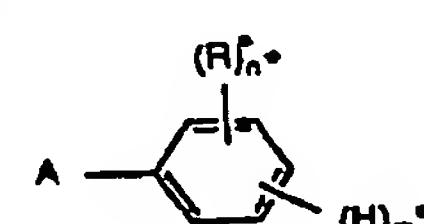
Aはスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、ホウ酸、またはカルボン酸群; 硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

n<sub>1</sub>は0から5の整数;

m<sub>1</sub>は0から4の整数で、ただし0およびm<sub>1</sub>の合計は5;

R<sub>1</sub>は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、1からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カ

ルボン酸であって、ここで前記アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエボキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル; または、置換された、または置換されていない3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含有し得る、アルキレンまたはアルケニレン基である。R<sub>1</sub>は典型的には、およそ1からおよそ20までの炭素、特にすれば、3から20まで、そしてさらに特定すればおよそ3から20までの炭素を有す。A-R<sub>1</sub>とした酸の記載は、H<sup>+</sup>(M<sup>-</sup>-R<sub>1</sub>)としたそれらの先の記載と同じであることおよび、次式で表される酸が一般構造式A-R<sub>1</sub>に含まれることは、認証され得ることである。



本発明の実施において使用する、好ましい官能化したプロトン酸溶質は、前記の式V I およびVI I に表されるもので

あって：

Aはスルホン酸、ホスホン酸またはカルボン酸；

n\*は1から5までの整数；

m\*は0から4までの整数で、ただしロ\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、6からおよそ16までの炭素原子を有すアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキル；または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで、アルキルまたはアルコキシは、1からおよそ20までの炭素原子を有す；または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエボキシ部分で置換された、6からおよそ20の炭素原子を有すアルキルである；

R<sub>2</sub>は、同一かまたは各存在ごとに異なり、そしてアルキル、アルケニル、アルコキシ、アリールアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、または6から12までの炭素原子を有すカルボン酸、または、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ジアゾ、またはエボキシ部分で置換されたアルキルである；

本発明の実施において使用する、特に好みの官能化したプロトン酸溶液は、前記の式VIおよびVI'に表されるものであって：

はアルコキシ；または、1つまたはそれ以上のハロゲン部分で置換された、6からおよそ14までの炭素原子を有するアルキルであり；

R<sub>2</sub>は、4から14まで、特に12の炭素原子を有する、アルキル部分またはアルコキシ部分、または、1つまたはそれ以上のハロゲンで置換されたアルキル部分である。

本発明の最も好みの実施態様において、官能化したプロトン酸溶液は、ドデシルベンゼンスルホン酸である。

使用される官能化したプロトン酸の量は、要求される導電率の程度によって、変化し得る。一般に、充分に官能化したプロトン酸をポリアニリンを含有する混合物に添加することにより導電性物質を形成する。使用される官能化したプロトン酸の量は少なくとも、一般に、少なくともおよそ $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を有する導電性ポリマー（溶液状態あるいは固体状態）を提供するのに充分な量である。一般則として、必要量はかなり少量であり、すなわち、10重量%（組成物全体をベースとして）または要求される導電率を付与するために予測される量よりも少ない。これは、プロトン酸の官能化した対イオンが、単に基材中で分散または懸濁しているわけではなく、基材中で、溶解または充分に混合されていることに起因する。導電率の上限値は、決定はしておらず、使用されるポリアニリンのタイプに応じて変動し得る。一般に、得られる導電率の最高値は、ポリマーの環境安定性に過度に不利な影響を与えることなしに、得られる。本発明の好みの実施

Aはスルホン酸またはカルボン酸；

n\*は1から5までの整数；

m\*は0から4までの整数で、ただしロ\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、6からおよそ14までの炭素原子を有すアルキル、アルケニル、アルコキシ；または、アリールアルキルであって、ここで、アルキルまたはアルキルの一部またはアルコキシは、4からおよそ14までの炭素原子を有す；または1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ジアゾ、またはエボキシ部分で置換された、6からおよそ14の炭素原子を有すアルキルである；

R<sub>2</sub>は、同一かまたは各存在ごとに異なり、そして、4から14までの炭素原子を有す、アルキル、アルコキシ、アルキルスルホニル、または、そのアルキル中に4から14までの炭素原子を有し、1つまたはそれ以上のハロゲン分子でさらに置換されたアルキル。

特に好みの実施態様の中で、本発明の実施において使用する、最も好みの官能化したプロトン酸溶液は、前記の式VIおよびVI'に表されるものであって：

Aはスルホン酸；

n\*は1または2の整数；

m\*は3または4の整数で、ただしロ\*およびm\*の合計は5に等しい；

R<sub>1</sub>は、6からおよそ14までの炭素原子を有すアルキルまた

態様において、使用される官能化したプロトン酸の量は、少なくともおよそ $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を提供するのに充分であり、そして特に好みの実施態様においては、少なくともおよそ $10^{-8} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を提供するのに充分である。これら特に好みの実施態様の中で、最も好みの実施態様は、置換されていないポリアニリンを使用し、および充分な量の酸を使用することにより、少なくともおよそ $10^{-9} S \cdot cm^{-1}$ の導電率を提供する。

### 基材

本発明による物質の任意の三つの成分は、基材である。基材は、絶縁性または半導性の物質である。この基材は、有機溶液であり得るし、または、ポリアニリンおよびドーパントを有する。目的とする充分な混合物（溶液など）を形成するように加工処理の間に混動（液体または半固体）体へ投入し得る、バルクのオリゴマー物質またはポリマー物質またはプレポリマー物質であり得る。非極性の対イオンの場合においては、非極性または弱極性の溶液またはポリマーを基材として使用することが好み。本明細書中で使用する「非極性または弱極性の有機溶液、またはオリゴマーまたはポリマー液體」などは、溶融による流動体であるかまたはそれとみなされ得て、そして、室温での導電率が、約22に等しいかそれ以下である物質を表している。これら基材は好ましくは、通常の有機溶液、または溶融性、良性のあるオリゴマーまた

はポリマーであって、誘電率が15かそれ以下のものである。特に好ましい非極性の基材は、誘電率がおよそ10に等しいかそれ以下である。前記溶媒、またはオリゴマーまたはポリマーである。

有用な通常の溶媒の例には、以下の物質が包含される：置換されたまたは置換されていない芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、 $\alpha$ -キシレン、 $\beta$ -キシレン、ナフタレン、エチルベンゼン、ステレン、アニリンなど）；高級アルカン類（例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなど）；環状アルカン（例えば、テカヒドロナフタレン）；ハロゲン化アルカン（例えば、クロロホルム、プロモホルム、ジクロロメタンなど）；ハロゲン化芳香族炭化水素類（例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、 $\alpha$ -ジクロロベンゼン、 $\beta$ -ジクロロベンゼンなど）；アルコール類（例えば、 $\alpha$ -クレゾール、ベンジルアルコール、2-ブタノール、1-ブタノール、ヘキサノール、ベンタノール、デカノール、2-メチル-1-プロパノールなど）；高級ケトン類（例えば、ヘキサン、ブタノン、ベンタノンなど）；複素環式化合物類（例えばモルホリン）；ペルフルオロ化炭化水素類（例えばペルフルオロデカリル、ペルフルオロベンゼンなど）である。例えばキシレンおよびクロロベンゼンの混合物のような非極性有機溶媒の混合物もまた、使用し得る。

半導体（すなわち、 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ までの導電率を有する物質）の例には、ドープされていないかまたは軽度にドープされ、

共役された、ホモポリマーまたは共重合体を包含する。（例えば、ポリチオフェン類、ポリビロール類、ポリアセチレン類、ポリバラフェニレンスルフィド、ポリ（バラフェニレンビニレン）類などである。

その他の有用な基材には、被化性（熔融性）のバルクのオリゴマーおよびポリマーを包含する。有用なオリゴマー液体の例としては、被化性高級アルカン類（例えばヘキサトリアコンタン、ドトリアデカン、オクタドデカン）；分枝状高級アルカン類およびワックス類、およびペルフルオロ化高級アルカン類およびワックス類がある。有用なポリマー基材の例としては、被化性ポリエチレン類、イソタクチックポリプロピレン、ポリステレン、ポリ（ビニルアルコール）、ポリ（エチルビニルアセテート）、ポリブタジエン類、ポリイソブレン類、エチレンビニレン-共重合体類、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリ（エチレンテレフタート）、ポリ（ブタジエンテレフタート）および、ナイロン12、ナイロン8、ナイロン6、ナイロン6.6などのナイロン類である。有機溶媒にポリマー類を添加した混合物も使用され得、この場合の溶媒は、可塑剤として、ポリマーに役に立ち得る。

どのような特定の条件下においても、使用のために選択される有機基材は、主として、ポリアニリン、および／または、官能化したプロトン酸、および／または、置換されたまたは置換されていないポリアニリンとのブレンドを形成するために選択された1種またはそれ以上の他のポリマー類の種々の

R置換基に依存する。一般に、ほとんど極性のない置換基、および／または、ポリブレンドの調製に使用される、ほとんど極性のない他のポリマー類は、低い誘電率を要求する。逆説に、より極性の高い置換基、および／または、ポリブレンドの調製に使用される、より極性の高い他のポリマー類は、高い誘電率を要求する。

好ましい通常の有機溶媒は、トルエン、キシレン類、ステレン、アニリン、デカヒドロナフタレン、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン、モルホリンであり、そして、特に好ましい有機溶剤は、トルエン、キシレン類、デカヒドロナフタレン、およびクロロホルムである。これら実施例の中では、溶媒は、キシレンのような芳香族炭化水素であり、そして、クロロホルムのようなハロゲン化炭化水素である。

#### 全体の比率

各物質の比率は、決定していくなくして、広く変動し得る。しかしながら、以下のガイドラインが、本発明において特に有用な物質を生成する上で重要と考えられる。官能化したプロトン酸の量は可塑性の組成物または溶液が形成されるかどうかの決定に役立ち得る。一般に、プロトン化（官能化した対イオンに関連する）の程度が高いほど、溶媒中のプロトン化した導電性ポリマーの溶解性は大きくなる。逆説に、プロトン化の程度が小さいほど（および官能化した対イオンの濃度が低いほど）、溶媒中の導電性ポリマーの溶解力性は小さくなるが、ポリマーは、依然可塑性を有する。例えば、実施例

5および6に示されるように、置換されていないポリアニリンの場合、プロトン化のレベルはアニリン繰り返し単位あたり、およそ1.0かそれ以上の当量の官能化したプロトン酸である時、溶解性導電性ポリアニリンが提供される。しかしながら、プロトン化のレベルがアニリン繰り返し単位あたり、およそ1より小さい当量のプロトン酸である時、可塑性導電性ポリマーが形成される。前記のように、充分なプロトン化により、溶解性導電性ポリマーまたは可塑性導電性ポリマーのいずれかが形成される。本発明の好ましい実施例では、プロトン酸添加のレベルは、導電性ポリマー類の粘液が得られる程度である。

一般に、液体または半固体として、どのような量でも、少なくともプロトン化された導電性ポリマーを有する粘性ゲルを形成するので、溶液の量の比としての溶媒基材の量は、決めることがないと考えられる。本発明のこれら粘性の実施例は導電性サーキッタリー（circuitry）のシルクスクリーニング（silkscreening）および基材上の薄膜被膜への適用に、特に有用である。しかしながら、その他の適用には、かなり短い時間内、すなわち30分かそれ以下、コンテナー形状または型に適合するのに少なくとも充分な程度に流动するような点まで；または、フィルムおよびファイバーに押し出せるような点までゲルまたは溶液の粘度を下げるのに充分な液体溶媒を使用することが好ましい。好ましくは、このような液体は、溶液の粘度をおよそ10,000センチポアズより低くする

のに充分な量で存在し、そしてさらに好ましくは、1からおよそ1000センチポアズである。

本記載のように、本発明における導電性ポリマー組成物は、ポリアニリン、プロトン酸、および塩基または可塑剤基材（すでに記したように、いくつか場合ではプロトン酸であり得る）を含有する。これら物質の相対比率は、以下のような範囲であり：

0.01重量%から100重量%のポリアニリンおよびプロトン酸  
10.00%から0%の基材、好ましくは、

0.01重量%から80重量%のポリアニリンおよびプロトン酸  
10.00%から1%の基材、さらに好ましくは、

0.05%から50%のポリアニリンおよびプロトン酸および  
10.15%から10%の基材。

これらの割合は非常に好ましい組成物として以下を含むように表現され得る。

**ポリアニリン**

1重量部。

**プロトン酸**

アニリンの繰り返し単位10毎に少なくとも1つのプロトン酸のプロト  
ンそして好ましくは繰り返し単位8  
毎に少なくとも1つから各アニリン  
繰り返し単位毎に20のプロトン酸  
のプロトンまで--典型的には、0.0  
1重量部から20重量部まで。

**基材**

0.1部から500部まで、特定され  
(過剰の酸を含有する) ば0.2部から200部まで。

ポリアニリンのホモポリマーまたは共重合体、官能化した  
プロトン酸および基材に加えて、本発明の組成物には、必要  
に応じて他の成分を含有し得る。このような任意の成分の性  
質は、広く変え得るし、そして、ポリマー物品を含む技術分  
野の当業者に公知物質を包含し得る。溶解性の成分に関して  
は、塩基または塩基から調製された最終的な物品のいずれも、  
その物理的または機械的性質を変化させ得る物質が存在し得  
る。このような物質の例は、可塑剤類、オリゴマー類または  
他の通常のポリマー類（例えばポリカーボネート、ポリアタ  
リロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリジン、ポリ  
ビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリスチレン、  
ナイロン、セルロースアセテートブチレート、ポリプロピレン、  
ポリエチレン、ポリプロピレンセルロースアセテート、  
ポリフェニレンオキサイドなど）である。不活性の4番目の  
成分に関しては、組成物からキャストされる導電性ポリマー  
のベースを形成または形成する物質が存在し得る。これら4  
番目の成分は、他の導電性ポリマー類、他のポリマー類（例  
えば、ドーピング時に導電性になり得るポリ（3-アルキルチ  
オフェン）、グラファイト、金属導体、補強ファイバー類お  
よび不活性充填剤（例えば粘土およびガラス））である。こ

れら4番目の成分は、全混合物中の11%程度で存在し、そし  
て、必要に応じて、全く除去し得る。概して、商業的に魅力  
のある生成品では、全最終生成物の2重量%から8重量%で  
4番目の成分として、これらが添加される。

#### プロセッシング

本発明の組成物を形成する方法は、広く被更可能である。  
しかしながら、ある段階で、流体（液体、半固体、または溶  
融体）中でポリアニリンおよびドーピントで加工される基材  
の適切で充分な混合物を確実に得ることは重要である。

例えば、プロトン化されたアニリンポリマーおよび官能化  
した対イオンを含有する本生成物を形成する一つの方法は、  
同時に、アニリンポリマー、官能化したプロトン酸および  
液体としての塩基を反応させることである。従って、例えば、  
固形パウダーとしてポリアニリン、液体としてキシレン、お  
よび液体としてドデシルベンゼンスルホン酸（DBSA）を混  
合容器に投入することにより、プロトン化された導電性ポリマ  
ーが形成され、そしてこの導電性ポリマーはキャストされ得  
る。充分な量のDBSAが所望の量のポリマーをドーピングする  
のに用いられ、そして、充分な量の塩基が溶液の粘性を制御  
しやすいレベルにまで減少させるのに使用される。このような  
混合の条件は、決定したものではない。

本発明における、プロトン化された導電性ポリマーを含有  
する生成物を調製する別の方法は、最初にポリマーと塩基と  
を混合し、その後、官能化したプロトン酸を塩基または二相

系に添加することである。従って、例えば、ポリアニリンパ  
ウダーをキシレン溶液に混合した場合は、このパウダーは通常  
の条件下で、長期間塩基中に懸濁したままとなる。この懸  
濁液への官能化したプロトン酸、例えばDBSAの添加は、上  
記パウダーのプロトン化を引き起こし、そして、その後、ブ  
ロトン化された導電性ポリマーの膨潤および可溶化を引き起  
こす。

他の方法においては、最初に固体ポリマーパウダーを官能  
化したプロトン酸、例えばDBSA、と混合し、そして、ポリマ  
ーはプロトン化される。その後、プロトン化されたポリマー  
を例えばキシレンと混合し、そして塩基が形成される。

ポリアニリンのホモポリマーまたは共重合体、および官能  
化したプロトン酸を含有する塩基を調製する他の方法では、  
実施例16に記載のように、官能化したプロトン酸存在下の非  
活性または弱活性塩基または可塑性液体中で、直接的に上記  
ポリマーが合成される。この方法は、官能化したプロトン酸  
が、ここでの乳化重合において界面活性剤として機能し、そ  
して、高分子量の上記ポリマー、およびエマルジョン由來の  
高い導電率の生成物が得られる点で、特に興味深い。

他の方法では、本発明における物質は、3段階で調製され  
得る。最初にエメラルジン塩中に、ポリアニリンを含有する  
溶解性導電性ポリアニリン複合体が、 $H^+ (M^- - R_0)$  が官能  
化したプロトン酸である場合、 $(M^- - R_0)$  である対イオン  
と複合体を形成する。実例として、

M' - 503

R' = カンホル である。

そして、溶解性の導電性ポリアニリン複合体を所望の量のPMMAまたはその他のいかなる適当な非晶質のパルクポリマーとも適当な有機溶媒中で溶解する。この二つの成分（導電性ポリアニリン複合体および、例えば、上記のPMMA）の濃度は、最終物である導電性フィルム（基材上のキャスティングおよび溶媒の蒸発後に透明であり得る）において所望の割合になるように選択される。

そして、上記導電性フィルムは、電極、帯電防止被覆材として使用するためには基材上にキャストされる。キャスティング（スピンドルキャスティング、ドロップキャスティング、ドクターブレードの使用など）の詳細な方法は、二次的基準（例えば、製造の容易性、コスト、基材の形状など）に矛盾のないように選択される。

別のルートは、二つの段階を有する。最初に、導電性の混入されるかまたは混入されていないポリアニリン複合体およびPMMA（またはその他の非晶質、溶解処理し得るパルクポリマー）のポリブレンンドを直前に記載の方法を使って調製し、次いで溶媒の蒸発を行って、所望の組成物の固体のポリブレンンドを得る。溶解し、そして、所望の表面上に導電性ポリブレンンドを被覆することにより、フィルムが形成される。この別ルートは、導電性が、複合体表面を有する基材上に直接形

成され得るという独特の利点を有する。

本発明における導電性ポリマーを含む生成物または形成体の形成後、それらを延伸またはそうでなければ屈曲することにより、しばしば、それらの物理的または電気的性質を増大させ得る。このプロセスおよびその満足すべきガイドラインは実施例中に記載される。

本発明の溶液または可塑性組成物を使用するためには、種々の方法が考えられる。上記溶媒は、軽ましくは、蒸発による除去だけに限らず、どのような通常の溶媒除去方法の使用でも、溶液から除去し得る。あるいは、上記溶媒および未反応の官能化したプロトン酸は、上記溶媒および未反応の官能化したプロトン酸がドーピングされたポリマーよりも実質的に溶解性が高い場合に、抽出剤を用いる抽出により、除去され得る。液化または溶解したオリゴマーまたはポリマーが基材として使用される場合には、固体の導電性物品は、単純に、上記液状組成物を冷却することにより、形成され得る。これは、射出成形、熔融押出しなどにおいて、通常行われる。あるいは、重合し得るモノマーが溶媒として使用される場合は、固体の導電性物品は、上記モノマーの重合により、形成され得る。後者二つの方法においては、溶媒の除去を要しない。

ポリマーの加工分野における当業者に理解されるように、溶液から、溶媒を除去することより、成形されたポリマー物品を形成する能力は、広い範囲の形状およびサイズの各物品

を調製することを可能とする。従って、例えば、本溶液または表面上に塗布された可塑性組成物から揮発分を除去することにより、所望のどのような厚さのフィルムも調製される。上記溶液を型板を通して押し出すことにより、ファイバーまたはフィルムが製造され得る。同様に、上記溶液または種々の形状の型に入った可塑性組成物から揮発分を除去することにより、型の形状に一致する、成形された物品が調製され得る。溶液の流动し得る最終の状態と最終物品の間の時期で、若干の収縮が起こり得るが、このような収縮が溶液からのポリマーの成形に関与することは、理解されることである。いったん溶液または溶融物が形成された場合、表面上または型に溶液を移す以前に一部または実質的な溶媒の除去は、表面上または型において生じる溶媒の最終的な排出とともに、起こり得ることもまた、予想されることである。4番目または添加した溶解性成分が上記溶液中に投入された場合は、それらが、揮発分でない場合は形成された成形物品中に存在することも、予想されることである。上記4番目の成分が非揮発性液体である場合は、揮発分の除去は、プロトン化された導電性ポリマーまたはドーピングされていない中性ポリマーの新たな液体または可塑性体が残留し得る。添加した成分が揮発性の場合は、独立または伸張した多孔質のポリマーが形成され得る。

4番目または添加した不溶性の成分が上記の溶液または溶融物中に存在する（または懸濁している）場合は、プロトン

化された導電性ポリマーは、不溶性物質の周囲に形成されるか、または、それらで構成される。例えば、添加した成分がガラスファイバーである場合は、ファイバーの相対量およびプロトン化されたポリマーの残留物は、ファイバーで構成されるポリマー、ポリマーで被覆または含浸されたファイバー、またはファイバーおよびプロトン化された導電性ポリマーのある程の中間複合体の何れかの形成を引き起こす。不溶性成分の量がかなり、プロトン化された導電性ポリマーの残留物を超過するシステムの場合は、プロトン化された導電性ポリマーで被覆または含浸された不溶性成分の個別の粒子が形成される。不溶性成分および、本発明のポリマーの溶液または溶融物から形成される物品の例には、導電性ポリマーで被覆された、絶縁性電気装置（マイクロプロセッサー）用ハウジング類、赤外線およびマイクロ波吸収シールド類、可動性電気伝導コネクター類、導電性ペアリング類、ブランケットおよび半導体の光伝導体の接合部、電子部品の包装用帯電防止物質、カーペットファイバー、コンピューター室の床用ワックスおよびプラスチック用帯電防止スプレー・フィニッシャー、およびCRTスクリーン、エアークラフト、自動窓など用の、導電性光学的透明性の帯電防止仕上げなどが含まれる。

液体水銀が種々のデバイスに多くの方法で使用されるようには、液状導電体または液状半導体の何れかのような、本発明の溶液または溶融物が使用されることとは、予想されることである。このようなデバイスの例には、重力スイッチ類、流体

レベル検出デバイス類、または他の電気的または電子的スイッチがを包含される。このような用途は、溶液の導電率を基礎とし、そして、キシレン中で、DBSAによるプロトン化されたポリアニリンの場合は、比較的高い電気伝導性で表され得る。

以下の特定の実施例は、本発明の開示のために掲示されるのであって、これに限定する意図ではない。

(以下余白)

の非導電性ポリアニリンの固有粘度が、 $1.1 \text{ dL/g}$ であった。

#### 実施例 2

実施例 1 で調製した非導電性形態のポリアニリン 5.43 g (アニリン 0.01 M) と p-ドデシルベンゼンスルホン酸 (DBSA) (Tokyo Kasei) 1.11 g (0.01 M) とを、メノウ乳鉢および乳棒を用い、直素で撹拌した乾燥バッグ中で完全に混合した。DBSAのアニリン振り返し単位に対するモル比は 0.3 であり、エメラルジン塩基形態を導電性塩基形態に完全にプロトン化するのに十分であった。

#### 実施例 3

実施例 2 を異なるプロトン酸を用いて振り返した。得られた材料を圧縮したペレットの導電性を、実施例 2 の物質の導電性とともに表 1 に示す。

(以下余白)

#### 実施例 1

ポリアニリンを Y. Cao, A. Anderegg, A. J. Beager および P. Smith, *Polymer*, 30 (1989) 1805 に記載された方法により調製した: 新しく密閉したアニリン (Aldrich) 40 mL 35% の HCl (Fisher) 50 mL および蒸留水 400 mL の溶液を 1 リットルのエーレンマイヤーフラスコ内で調製した。このフラスコを 0°C に維持したクーリングバス中に置いた。 (HCl) 50 mL (Aldrich) 16 g および蒸留水 100 mL からなる酸化剤溶液を添加することにより、混合を行った。酸化剤を全て添加した後 (2 hr)、フラスコに蓋をし、さらに 3 時間搅拌に供した。沈殿したポリマーを回収し、滤過し、そして蒸留水で洗浄液の pH が 8.1 になるまで洗浄した。次いで、ポリマーをメタノールで液が澄むまで洗浄し、その後蒸留水および残留メタノールを除去するためにエチルエーテルで洗浄した。最後に、ポリマーを直素で 48 時間真空中で乾燥した。エメラルジン塩基形態のポリアニリンをポリアニリン塩の補償により調製した。ポリアニリン塩 10 g を 35% の HCl 100 mL とともに室温で 2 時間搅拌した。得られたエメラルジン塩基を滤過し (filtered)、洗浄液の pH が 7.8 になるまで洗浄した。次いで、ポリマーをメタノールで洗浄液が無色になるまで洗浄し、その後メチルエーテルで洗浄した。エメラルジン塩基を直素で 48 時間動的 (dynamic) 真空中で乾燥した。得られたポリマーはいかなる一般的な非極性または弱極性の溶媒にも不溶であり、かつ高分子量であり、97% の確認中 35°C, 0.1% w/v で測定したこ

表 1.  
様々なプロトン酸を用いてアニリンをエメラルジン塩基形態に変換した場合の導電率 (%)

酸	$\sigma (\text{S/cm})$
入出力	
H	22
CH <sub>3</sub>	71
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	79
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	10
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	19
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	10
CF <sub>3</sub>	4.6
C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	35.5
3-ヒドロキシプロパン	1.6
(LD)-オキソル	2.7
(1S)-(+) カンボル	2.0
(1R)-(+) カンボル	5.8
ソライチルスルホネート	41
メタセリン	22
D-トナシン	17
4-エトキシ-ベンゼン	1.4
m-アントラセン-4-	26.4
4-ドデキル-ベンゼン	5.4
m-エトロベンゼン	$7.7 \times 10^{-3}$
o-ニトロシン-5-	7.3
p-フロロベンゼン	6.3
p-ヒドロキシベンゼン	$1.3 \times 10^{-1}$
2,4,5-トリクロロベンゼン	$2.0 \times 10^{-2}$
7-ヒドロ-2-	$5.7 \times 10^{-2}$
4-ニトロトルエン-2-	$2.0 \times 10^{-3}$
m-7-フルオレンジアミン	$1.3 \times 10^{-3}$
2-ヒドロキシ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-5-	0.05
2-チオフェン	0.2
1-ヒドロキシ-2-チオフェン-4-	$8.0 \times 10^{-3}$
3-ヒドロキシ-5,7-ジヒドロ-2-チオフェン	$2.4 \times 10^{-3}$
4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシ-1-チオフェン	$1.0 \times 10^{-1}$
3-ビニルベンゼン	

B-エトキンキアリン-5-	$1.3 \times 10^{-5}$
ポリアニリン・P-ブロモ(マレイックアントラジド・スルホンペート)	0.1 $10^{-6}$
(注):	
ドデシルスルホネート	4
アラル・アルギルアントラジド・スルホンペート	$2.7 \times 10^{-5}$
C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> COOH	$4.5 \times 10^{-4}$
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH	2.7
C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH	$6.8 \times 10^{-3}$
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (BOH) <sub>2</sub>	$1.4 \times 10^{-7}$
ビス(2-エチルヘキシルヒドロゲンホスフェート)	7
ジフェニルヒドロゲンホスフェート	1.5

\* 165°Cで30分間加熱した。

ポリアニリンは多様なプロトン酸によりプロトン化し得ることが本実施例により示された。

(以下余白)

#### 実施例4

実施例2の物質0.1 gとDBSA0.1 gとを混合した。この混合物をキシレン20 g中に入れ、超音波バス中で4時間処理し、次いで遠心分離した。ポリアニリン・DBSA複合体のはんどんが溶解し、暗緑色の溶液を得られた。デカントにより、若干の不溶固体を除去した。

#### 実施例5

実施例4の溶液をエバボレートして固体を得、アセトンで洗浄して余剰DBSAを除去した。このようにして得られたポリアニリン・DBSA複合体の重量を測り、該溶液中の導電性ポリアニリン複合体の含有量を計算した。その後、以下の範囲で変化する追加量のDBSAを用いた以外は、実施例2を繰り返した: 0(すなわち実施例3の基準物質である)、0.05、0.1、0.1、0.4および0.5 g。導電性ポリアニリン・DBSA複合体の該溶液中での濃度を求め、溶液中のPBNに対するDBSAの重量のモル比に対してプロットしたのが図1 Aである。これらの結果は、可溶な導電性のポリアニリン・DBSAを得るためにには、アニリン繰り返し単位あたり0.1当量以上の官能化されたプロトン酸が必要であることを示している。これ未満の量では、ドープされた、導電性の可塑性形態のポリマーとなる。

#### 実施例6

キシレン10 g中のPANI-DBSA(DBSA/PBN = 0.5)液の初期

量をキシレン10 g中1 gとした以外は、実施例5を繰り返した。この複合体のDBSA/PBNモル比に対するキシレンへの溶解度を、図1 Bに示す。

#### 実施例7

実施例2由来の物質1 gと追加DBSA1 gとを混合し、DBSA/アニリンのモル比を1.3にした。得られた混合物の溶解度を種々の溶媒中で試験した。混合物0.1 gを種々の溶媒10 g中に入れ、室温で1時間攪拌した。その結果を表2に示す。

表2  
実施例2由来の物質1 gとポリアニリン・DBSA(DBSA/PBN = 1.3)の溶解度

溶媒	溶解	溶解度 (重量)
トルエン	可	2.4
1,2,4-トリクロロベンゼン	可	5
クロロルム	可	4.8
アセトン	可	2.2
キシレン類	可	2.2-2.6

\* ~80°C以上

DBSAの代わりにヘキサンスルホン酸およびオクタノンスルホン酸を用いて実施例2および5の上記実験を繰り返したところ、同様の結果が得られた。

#### 実施例8

実施例2を繰り返した。モル比DBSA/PBN = 0.5のPANI-DBSAと表3に挙げる種々の可塑剤とを混合した。PANI-DBSA複合体(DBSA/PBN = 0.5)のキシレンへの溶解度も表3に挙げる。非酸性有機溶剤にPANI-DBSA複合体を溶解するために実施例8で用いた余剰DBSAを、広範囲の非酸性顕加剤によって代替し得ることが、本実施例により示された。

(以下余白)

特表平6-508390 (20)

### 表 3. マニラアミノ酸の存在下 DBSA / pH N = 0.3 のシリコンへの溶解度

添加物 (A)	濃度	APBN モル比	溶解度 (%)
7-エトキシ-1-ブチノール:			
4-ヘキソキシ-1-ブチノール <chem>C6H13OC6H4OH</chem>	0.5	0.3	
3-ヘキソキシ-1-ブチノール <chem>CH3(CH2)14C6H4OH</chem>	0.5 0.75	6.8 10.2	
1-エタノキシ-1-ブチノール <chem>C9H19C6H4OH</chem>	0.5	0.2	
4-ブロモ-2-ブチノール:			
4-(tert-ブチル)-7-ブチノール <chem>(CH3)3C-C6H12C6H4OH</chem>	0.5 1.0 2.0	1.4 3.7 7.0	
2,6-ブチノール-4-ブロモ-4-ヒドロ-7-ブチノール BHP <chem>((CH3)2Cl)2C6H2(CH3)OH</chem>	1.0	0.7	
3,4-ブチノール-4-ブロモ-4-ヒドロ-7-ブチノール <chem>(CH3)2C6H3OH</chem>	1.0	0.5	
2,6-ブチノール-4-ブロモ-4-ヒドロ-7-ブチノール <chem>(CH3)2C6H3OH</chem>	1.0	1.9	
アセチルスルホン酸ナトリウム:			
4-メチル-4-ヒドロ-4-スルホン酸ナトリウム <chem>CH3C6H4SO3CH3</chem>	0.5	2.0	
4-ヒドロ-4-ヒドロ-4-スルホン酸ナトリウム <chem>CH3C6H4SO3C2H5</chem>	0.5	2.0	
n-ヘキサ-4-ヒドロ-4-スルホン酸ナトリウム <chem>CH3C6H4SO3C6H13</chem>	0.5	0.4	
イソプロピルオキシ	0.5	0.6	

實驗例 9

DBSAの代わりに(土)-10-カンホルスルホン酸(CSA)を用いて、実施例2および5を繰り返した。PANI-CSA複合体(CSA-PbN 0.5および0.1)2.0gおよび1.5gを、実施例2と同様にe-クレゾール100ml中で処理した。PANI-CSA複合体は室温で溶解し、粘性の暗緑色溶液が得られた。同様な結果が、光学活性な(1S)-(+)10-カンホルスルホン酸および(1S)-(-)-10-カンホルスルホン酸について得られた。PANI-DBSA系とは異なり、余剰な官能化されたプロトン酸(すなわちアニリンPbN繰り返し単位あたり0.5当量以上の酸)は、e-クレゾール中へ溶解したPANI-CSAxの場合には必要でないことを、本実施例は示している。種々の有機溶剤中へのPANI-CSAの室温での溶解性を表4に挙げる。

(以下參照)

試験	試験	試験	試験	試験
スレボンアミド:				
147°C以上で燃え る性質 + $C_{12}H_{23}(C_6H_4)SO_3H-(CH_3)_2CHNH_2$	IPAM	0.5	0.8	
アルコール:				
1-ブタノール $CH_3(CH_2)_3CH_2OH$		0.5	0.2	
1-ヘキサノール $CH_3(CH_2)_5CH_2OH$		0.5	0.3	
1-オクタノール $CH_3(CH_2)_7CH_2OH$		0.5	0.7	
エトキシテル $CH_3(CH_2)_xCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ $x=10-14, n=1-3$	アリノン-7 (Alfonic) 1216-22	0.5	0.9	
エチルテル $CH_3(CH_2)_xCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ $x=8-9, n=1.0$	アリノン-7 (Alfonic) 810-40	0.5	0.5	
エチルテル $CH_3(CH_2)_xCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ $x=10-12, n=3$	アリノン-7 (Alfonic) 1412-40	0.5	0.9	
エチルテル $CH_3(CH_2)_xCH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ $x=8-9, n=2$	アリノン-7 (Alfonic) 810-80	0.5	0.4	
ガム (アラニ-1,2-エチルジイル).9167 (1エチル7-1キシ-1-O-ヒドロキシ $(C_2H_4O)_4C_{15}H_{24}O$	レグモン (Legmon) CO-430	0.5	0.3	
スランダポル (アラニ-1-エチルテル P-モニカル)	スランダポル (Slendapol) EA-3	0.5	0.5	
	(以下省略)			
表 4. 燃焼試験結果中の PANI-CSA 4% 混合物				
試験	試験	試験	試験	試験
M-ケレギー-ル				⊕
P-ケレギー-ル				⊕
2-エチルエタノール				⊕
2-イソブチルエタノール				⊕
2-ブロモ-2-メチルエタノール				○
α',α'',α'''-トリメチロ-β-メチルエタノール				⊕
3-メチルエタノール				○
2-メチル-4-メチルエタノール				○
4-メチル (±10% / エチルエタノール)				○
4-メチル (±10% ベンゼンエタノール)				○
ベンゼンエタノール				○
3-メチルベンゼンエタノール				○
7-メチルエタノール				○
7-ロマネルム				○
7-ブロモエタノール				○
1-ブロモ-2-エチルエタノール				○

④ 電話。通話者 07-241-1111 以上。

### 实施例 10

PAAIおよび過酸化した官能化されたプロトン酸の溶解性を、非極性および弱極性有機溶媒中で試験した。その結果を表5に挙げる。

六  
五

電化コート=チタンを有する接着剤がマット面積は8.27m<sup>2</sup>でコートされたPAN/ウレタンで43%増加

試験	アリラン	オクタン	CH <sub>3</sub> Cl	トルエン
<u>反応性試験: イルト-4-ブロ:</u>				
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	○	○	○	○
C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	●	○	○	○
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub>	●			
4-メチル-ヘンゼン・ (L,D) カンボナレ・ イソベンゼン・ O-ヒドロキシ-8- P-ヒドロペニソン・ ヒドロキシベンゼン・ トリヒドロベンゼン・ 2-ヒドロキシ-4-メトキシ・ヘンゼン-7-オキシ- 4-ヒドロヒドロ-2- ジヒドロヒドロ-1-オキシ- 4-ヒドロオキシエタン・ 2-[[H <sub>2</sub> (ヒドロキシメチル)メチル]オキシ]-1-エタン・	⊕	⊕	⊕	○
<u>試験</u>				
C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> COOH				
CH(2-イソベノキシル) CHオクタノヌテート	⊕	⊕	⊕	○
2-ブロモ CHオクタノヌテート	○	○	○	○

◎ 水溶性、溶解度が 10% (w/w) 以上。  
 ○ 水溶性、溶解度が 10% (w/w) を満たす。  
 \* ベルフロロアルキン、4H-NMRスペクトルでベルフロロテトラリンへ9種類存在。

および延伸フィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて測定した。その結果を表6に要約する。本実施例における引張の使用は、ポリマーの物理的および電気的特性を向上させるためにおこなう、導電性ポリマー構造の物理的変形の一般的な使用の一例である。約50%変形から100倍変形の量の変形、延伸、引張等が好適に用いられる。

卷五

RANI - PASANG DHMW 2021.07.06. 8:00 AM

PANI-DBSA 含量 (%)	赤延伸 (S·cm <sup>-1</sup> )	延伸 (S·cm <sup>-1</sup> )
7.1	$8.4 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-2}$
11.8	$2.9 \times 10^{-1}$	3.9
13.4	$2.9 \times 10^{-2}$	11.5

高性能ポリオレフィン調製におけるこの可溶形態の導電性ポリアニリンの使用の実現可能性を、本実施例は実証している。

### 实践例 13

## 超高分子量ポリエチレンの代わりにイソククチャックポリブ

實驗例 11

実施例4と同様に溶液を調製し、ガラスプレート上にキャストした。ナシレンをエバボレートし、得られたフィルムをアセトンで洗浄して余剰DBSAを除去した。残存フィルムを室温で乾燥したところ、 $205 \text{ - } 210^\circ\text{C}$ の4プローブ導電性を有していた。

上記の実験を、キシレンの代わりにクロロホルム、トリクロロベンゼン、トルエンまたはデカリンで振り返したところ、同様の結果が得られた。

### 實驗例 1-2

実験例3と同様に調製した溶液 $1\text{g}$ を、超高分子量ポリエチレン (UDMW PE Hostalen GR 412、質量平均分子量2,000,000) 0.17 g、抗酸化剤0.01 g、およびキシレン19.4 mlと混合し、オイルバス中で126.6°Cにて1時間加熱した。得られた高濃度の溶液をアルミニウムプレート上にキャストした。キシレンを室温の空気中でエバボレートすることにより除去した。ポリアニリン-DBSA複合体の含有量は、フィルム中、11.6% ± %であった。同様の実験を繰り返したが、ポリアニリン-DBSA複合体の含有量は7.1%および13.4% ± %とそれぞれ変化した。フィルムの一端を、ホットプレート上で105°Cにて引張比 $\lambda = 40$  (1 - 最終長を初期長で割ったもの) になるまで延伸した。この延伸フィルムは、顯著な機械特性 (ヤング率40 GPa以上かつ引張強度2 GPa以上) を有していた。未延伸フィルム

ロビレン (Mn = 100,000ダルトン) を用いて、実施例1-2を繰り返した。このブレンドの導電性を4プローブ法で測定し、図2Aに示す。

寒風圖 14

PANI-DBSA、キシレン、および超高分子量ポリエチレンの代わりに $\alpha$ -クレゾール中のPANI-CSA (CSA/PBuNモル比 = 0.5)、ならびに $\alpha$ -クレゾールに溶解したナイロン1、3および2を、それぞれ用いた以外は、実施例1-8を繰り返した。溶解は室温で行った。このブレンドの導電性を4プローブ法で測定し、図3Bに示す。

### 实施例 1-3

実施例1-4を繰り返した。ポリスチレン、ポリカーボネート類、アセルファスナイロン類、ポリアクリロニトリル、ポリ(メチルメタクリレート)、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラール、ポリビニルビロリドン、ポリスルホン、およびABSについて、同様の結果が得られた。

多種の純粋ポリマーとの複合処理されたブレンドの導電性データを、表7に要約する。

(以下余白)

特表平6-508390 (22)

表 7. PANI-官能化されたスレキン酸とナトリウムアセト酸・チオニ-ヒドロキシ化エトナ  
ブレンドの導電率

オストガム	試験 方法	電極 液	$\sigma = 10^{-3} \text{ S/cm}$ アセトニトリル PANI-塩酸水	電導度 $(\text{S}/\text{cm})$
ポリエチレン (PE)	DBSA	キレイン、 テトラヒドロ	0.10	5 (0.30) (4.81) 0.1 (0.30) (4.81)
ポリプロピレン (PP)	DBSA	キレイン	0.10	10 (0.40)
ポリスチレン (PS)	DBSA CSA	CHCl <sub>3</sub> m-トルエン	0.20 0.01	1 (0.40) 8 (0.08)
ポリイソブチレン	DBSA	キレイン		$3 \times 10^{-6}$ (0.06)
ポリシロキサン (日本ケミカル RTV 730)	DBSA	キレイン		$1 \times 10^{-6}$ (0.02)
アセト 4.0	CSA	m-トルエン	0.07	50 (0.50)
アセト 12	CSA	m-トルエン	0.07	50 (0.50)
(Zylo)330 (アセト、 アセト/アセト)	CSA	m-トルエン	0.03	4.8 (0.06)

ટોપેટ (HDLs. ફેન્ટર ટાઇ)	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.04	4.8 (0.08)
સ્ટીલ-ડેક્ક-ટ (PC) લેટાન (Latan)PC	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.10	100 (0.60)
	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.02	32 (0.60)
શ્રીંગ કાલ -C2- ટેન-ટી-PC	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.01	4.8 (0.08)
પ્રીર્ફોર્મ (PAN)	CSA	DMSO		10.3 (0.40)
એચ (લિન એન્ટી-ટી ) (PMMA)	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.01	70 (0.15)
	OBSA	CHCl <sub>3</sub>	0.10	10 <sup>-1</sup> (0.10)
	OBSA	ત્રિબેન	0.10	10 <sup>-1</sup> (0.20)
સ્ટીલ-એલટેન્ટ	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.03	50 (0.45)
સ્ટીલ-એલટેન્ટ	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.03	30 (0.30)
સ્ટીલ-એલટેન્ટ	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.03	1.9 (0.08)
સ્ટીલ-એલટેન્ટ p-1700	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.02	5.7 (0.08)
સ્ટોન્ટ:				
ABS	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.02	26 (0.40)
સ્ટોર્લાસ (Styrene) (સ્ટોર્લાસ- એન્ટી-એન્સ)	CSA	m-ગ્રેય-લ્યુ	0.03	6.4 (0.086)

(以下省略)

(以下省略)

寒林图 36

新しく蒸留したアニリン (Aldrich) 4.45 g (0.05 M) およびDBSA 4.48 g (0.075 M)、ならびにキシレン 250 ml の溶液を、250 ml のエーレンマイヤーフラスコ内で調製した。このフラスコを 25°C に維持したクーリングバス中に置いた。 (NB: )-S-O- (Aldrich) 4.68 g (0.02 M) を蒸留水 20 ml 中に含有する酸化剤溶液を添加することにより、重合を行った。酸化剤を全て添加した後 (30 分間にわたり)、フラスコに蓋をし、攪拌を 24 時間続けた。酸化剤のアニリンに対するモル比は 0.4 であり、モノマー濃度は 0.1 M/L であり、そして DBSA のアニリンに対する比は 1.5 であった。暗緑色の混合物が生成された。

このポリマーエマルジョンをアセトン150 mlに注ぎ、ポリアニリン・DBSA複合体と沈殿させた。このパウダーを回収し、濾過し、そしてアセトン150 mlで3回、蒸留水150 mlで3回、そして再びアセトン150 mlで3回洗浄した。最後に、パウダーを藍色で1時間真空デシケーター中で乾燥した。ポリアニリン・DBSA収量は2.1 gであった。パウダー中のDBSA/PhB比は~0.3であった。

導電性ポリアニリン・官能化されたプロトン吸着複合体がアニリンモノマーから直接調製され得ることを、本実施例は示している。

更に、このアニリンを有機溶媒中へ可溶化するためにプロトン酸を用い得ること、および、これまで実施されていない重合技術である乳化重合に可溶化したアニリンを供し得ること

とを本実験例は示している。このプロセスにおいて、溶媒は、プロトン種および反応物質の相対比率で可説なように、変更し得る。

### 实验例 17

重合温度を0℃および重合時間を16時間にした以外は実施例1-5を繰り返した。一般的に、この温度は-10℃から50℃の範囲で変化させても同様な結果が得られ得る。時間は温度と反比例して変化し得る。

完稿例 1.3-21

DBSAのアニリンに対するモル比を、それぞれ、4.0、3.0、2.0、および1.0とした以外は、実験例18を繰り返した。この実験はまた、DBSAを他の酸類と代えても繰り返し得る。

実施例 22・25

電色のための精錬を、それぞれ、クロロホルム(22)、トルエン(23)、テカワン(24)、および1,2,4,-トリクロロベンゼン(25)とした以外は、実験例1-6を繰り返した。他の低沸電中の非水溶性液体も、所望により使用し得る。

### 實施例 26

重合温度を $1^{\circ}\text{C}$ にした以外は実験例 2-2 を繰り返した。  
上記場合における収量は、精徴後回収した（実験例 1 の

手順による) エメラルジン塩基の量と、初期アニリンモノマーの量との比から計算した。実施例14・15のポリアニリン・DBSA複合体の導電性を、通常の4プローブ法で室温にて圧縮ペレットについて求めた。ポリアニリン・DBSA複合体および補償後に得られたエメラルジン塩基の固有粘度( $\eta_{sp}/c$ )を、25°Cの1%のH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(0.1% v/v ポリマー)中にてウベローデ(Ubbelohde)粘度計を用いて決定した。その結果を表8・10に表す。

実施例	温度 (°C)	吸光 (%)	導電率 (S·cm <sup>-1</sup> )	粘度	
				初期	塩基
8	25	32.4	3.7	0.99	1.27
9	0	32.6	1.0	1.21	2.70
24	25	33.6	0.8	1.26	1.67
18	0	36.9	0.5	1.92	2.61

乳化混合をより低い温度で行うことが良いことを、この表の結果は示している。有機溶媒中でポリアニリン・官能化された酸複合体を直接調製することが、ポリマーのかなりの高分子量化を導き得ることもまた示している(実施例1参照)。

ポリアニリン・官能化された酸複合体が、種々の非極性または弱極性有機溶媒中で直接調製し得ることを、この表の結果は示している。

#### 実施例27

実施例16の混合物を、混合終了直後、ポリアニリンのアセトンへの沈殿の前に、4000 rpmで1時間遠心分離した。可溶部分をアセトン/水1:1の混合物400 mLして3回分波ロート中でデカントおよび洗浄し、余剰DBSAおよび硫酸アンモニウムを除去した。明緑色のポリアニリン・DBSA複合体のキシレン溶液を得た。これは、室温で保存しても安定であった。数ヶ月の間沈殿は見られなかった。溶液中のポリアニリン・DBSA複合体の含有量を、キシレンをまず空気中でエバボレートし、続いて室温で24時間真空中でエバキュエーションして求めた。典型的な含有量の値は、実施例16の混合条件での2% v/vであった。

#### 実施例28

実施例16の物質0.1 g、DBSA0.1 g、およびキシレン20 mLの混合物を調製し、一晩超音波浴中で処理した。得られた溶液を4000 rpmで遠心分離した後、デカントした。ポリアニリン・DBSA複合体の溶液中の濃度を、実施例6と同様にして求めた。典型的なこの含有量の値は0.5% v/vであった。実施例

実施例	CC	(%)	(S·cm <sup>-1</sup> )	粘度	
				(dl/g)	(dl/g)
10	4.0	27.2	0.4	0.38	0.61
11	3.0	37.0	0.2	0.21	0.93
12	2.0	34.0	0.2	0.24	0.45
8	1.5	32.4	0.7	0.99	1.27
13	1.2	32.6	0.7	0.48	0.68

ポリアニリン・官能化された酸複合体が、広範囲のDBSA/PAA比において直接調製し得ることを、この表の結果は示している。

実施例	溶媒	吸光 (%)	導電率 (S·cm <sup>-1</sup> )	粘度	
				(dl/g)	(dl/g)
8	キシレン	32.4	3.7	0.99	1.27
14	CHCl <sub>3</sub>	33.6	0.8	1.26	1.67
15	トルエン	36.7	1.2	1.09	1.35
16	ギタガラ	36.8	0.1	1.07	1.18
17	トリクロロエチレン	33.3	2.0	0.81	1.07

16のパウダーがキシレンに再溶解し得ることを、本実施例は示している。

キシレンの代わりにクロロホルム、トリクロロベンゼン、トルエン、またはデカリソ(30°C)を用いて上記の実験を繰り返したところ、同様な結果が得られた。

#### 実施例29

実施例27の物質0.1 g、DBSA0.1 g、およびキシレン10 mLの溶液を、実施例28の方法に基づいて調製した。ポリアニリン・DBSA複合体の単独の(Free standing)フィルムを、溶液からキャストし、そして室温で乾燥し、続いてアセトンで洗浄することによって得た。得られた単独のフレキシブルフィルムの典型的な導電性は、約140 S·cm<sup>-1</sup>であった。この手順で得られたフィルムのプロトン化レベルは0.3だけであったので、フィルムをHClの1 M水溶液で更にプロトン化することにより導電性を100 S·cm<sup>-1</sup>に高められる。

ポリアニリンについて通常報告される値を基準に上回る値の導電性を有するフィルムが製造されたことを、本実施例は示している。

#### 実施例30

導電性ポリアニリンの溶液を実施例16の方法に基づき直接調製した以外は、超高分子量ポリエチレンおよびポリアニリン・DBSA複合体から、実施例12の方法に基づいてフィル

## 特表平G-508390 (24)

ムを調製した。ポリアニリン・DBSA複合体のポリマー含有量に対する重量比を、0.002から0.01、0.024、0.048、0.09、0.17、0.29、0.34、0.35まで変化させた。乾燥後、ポリアニリン/UHMW PE ブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。その結果を図3に示す。

これらのフィルムを、ホットプレート上で105°Cにて引張比1:40になるまで延伸した。延伸フィルムは、ポリアニリン・DBSA複合体がUHMW PEマトリックス中の均一な分布していることを示し、そして、屈光下においては、高い光学異方性が観察された。延伸フィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。未延伸フィルムの導電性との比較において、引張後の導電性は、フィルムの組成によって1~3倍高くなつた(図3参照)。延伸フィルムは顯著な機械特性を有していた。

電気的および機械的高特性を有する高性能ポリマーブレンドの調整におけるこの可溶形態の導電性ポリアニリンの使用の実現可能性を、本実施例は示している。

### 実施例3.1

室温にてクロロホルム7.5 g中ポリスチレン(Polyscience, M<sub>w</sub> 125,000~250,000)2.5 gの溶液を、それぞれ調製した。実施例1.6の方法に基づいて導電性ポリアニリンの溶液を直接生成し、そしてポリアニリン・DBSAのポリスチレンのクロロホルム溶液に対する重量比がそれぞれ0.011、0.022、0.05、

0.1、0.18、0.24、0.39、0.62、0.81になるような量で、ポリスチレン/クロロホルム溶液に添加した。この粘性溶液をキャストしてフィルムにし、クロロホルムを空気中で室温にてエバボレートした。驚くほどクリアで透明なフィルムがこのようにして得られた。ポリブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。そのデータを図4に示す。

この可溶導電性ポリアニリンの、顯著な光学的クリアーサを有する導電性製品の製造のための使用の実現可能性を、本実施例は示している。

### 実施例3.2

ホストポリマーをポリスチレンの代わりに共役されたポリマー、ポリ(3-オクチルチオフェン)(M<sub>w</sub> Oy, M<sub>w</sub> = 125,000)を用いる以外は、実施例3.1を繰り返した。ポリアニリン・DBSAのポリ(3-オクチルチオフェン)のクロロホルム溶液に対する重量比は、0.031、0.062、0.15、および0.21であった。これらポリブレンドフィルムの導電性測定の結果もまた、図4に示す。

### 実施例3.3

ポリブタジエン(Aldrich)1 gおよび過酸化ベンゾイル20 mgを、実施例1.6の方法に基づいて調整したポリアニリン・DBSAのキシレン溶液10 gに、室温にて搅拌しながら溶解した。

### 実施例3.8

超高分子量ポリエチレンおよびポリアニリン・DBSA複合体のフィルムを、実施例2.7の方法に基づき調製した溶液の代わりに、実施例3.5のエマルジョンを用いた以外は実施例1.2の方法に基づき調製した。ポリアニリン・DBSA複合体のポリマー含有量に対する重量比を、0.42から0.50、0.50、0.70まで変化させた。乾燥後、ポリアニリン/UHMW PE ブレンドフィルムの導電性を、標準的な4プローブ法を用いて求めた。結果を下記表1.1に示す。

表 1.1  
PANI-DBSA 合成 UHMW PE 複合物  
導電率

PANI-DBSA 含有率 (%)	導電率 (S·cm <sup>-1</sup> )
20.1	0.3
42.0	0.1
60.0	1.2
70.0	2.0

導電性ポリアニリンの含有量の大きいポリブレンド系が調製しえることを、本実施例は示している。

### 実施例3.4

ポリブタジエンの代わりにシリコーンラバー(Dow Corning 8 RTV T38)を用いた以外は、実施例3.3を繰り返した。このエラストマーをキシレンをエバボレーションした後、室温にて硬化した。このシリコーンラバー中のポリアニリン・DBSA複合体の最終濃度は、1% v/vであった。このエラストマーの導電性は、 $1 \times 10^{-6}$  S·cm<sup>-1</sup>であった。可溶性ポリアニリンにより、顯著な彈性特性を有する導電性製品を製造し得ることを、上記実施例3.3および3.4は、示している。

### 実施例3.5

実施例2の物質1.11 gとキシレン17.7 g(125 v/v)とを超音波浴中で混合した。1時間後、キシレン中のポリアニリン・DBSAの安定なエマルジョンを得た。

## 実施例 3-7

導電性形態のポリアニリンを実施例 3 と同様に調製した。この物質の示差走査熱分析 (DSC) スキャンは、約 95°C で発熱ピーク、約 150°C で吸熱ピークを示した。BB-DBSA 混合物の熱安定性を、熱重量測定 (TG) 分析 (Kottler TA9000 system) により調べた。混合物は、270°C を上回る温度で安定であった。ラガットリープレスを用いて、室温で得られた混合物を室温にてペレットに圧縮した。動的真空中室温にて 16 時間ポンプした後、ポリアニリン・DBSA 混合物のペレットの導電性を、アルゴンで満たした乾燥ボックス中で、標準的な 4 プローブ法を用いて測定した。得られた導電性は  $21.4 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  であった。

注目すべきことに、コヒーレントな薄厚フィルムが 180°C でプレスすることにより得られた。このことは、官能化されたプロトン酸の可塑化効果を示している。動的真空中室温にて 16 時間ポンプした後、ポリアニリン・DBSA 混合物のフィルムの導電性を、アルゴンで満たした乾燥ボックス中で、測定した。得られた導電性は  $91 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  という高いものであった。DBSA などの流体相のプロトン酸自体がいかに溶媒／可塑剤として機能し得るかを、本実施例は示している。この酸は、室温あるいは高温で流体（液体または半固体）で有り得、本発明の利点を達成し得る。

## 実施例 3-8

実施例 1 の非導電性形態のポリアニリン 0.091 g (0.001 M)

## 実施例 4-0

実施例 3-8-3-9 の物質の導電性を、標準的 4 プローブ法を用いて測定した。その結果を図 6 に示す。

導電性形態のポリアニリンは、溶解した状態でポリオレフィンと混合され、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、これらのデータは示している。融解したポリマーが可塑性液体として用い得、そして官能化されたプロトン酸の添加量により、導電性ポリアニリンとポリエチレンの間の高められた混和性を通して導電性を増加し得ることを、実施例 3-8-3-9 はまた示している。

## 実施例 4-1

ポリエチレンの代わりにパウダー状のナイロン 12 (Polyhexamethylene Adipate) を用いた以外は、実施例 3-8 および 3-9 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 175 °C で 30 秒間圧縮し、続いて再圧縮した（再び 30 秒間）。フローおよび混合が起こるのが観察され、室温まで冷却した後、強くてフレキシブルなフィルムが得られた。このフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 6 に示す。

導電性形態のポリアニリンは、溶解した状態でナイロンと混合され、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、これは示している。融解したポリマーおよび液体プロトン酸が可塑性液体として用い得ることを、これはまた

と、DBSA 0.113 g (0.0003 M) およびパウダーの線状ポリエチレン (GR 2155, Mn = 200,000) 0.254 g とを、室温で満たした乾燥バッグ中、メノウ乳棒と乳棒で混合した。この混合物を、ホットプレート上で 165 °C にて 30 秒間圧縮した。この 30 秒間の加熱処理工程を更に 3 回繰り返し（合計 4 回）、均一な混合が確実になるようにした。フロー (flow) および混合が起こるのが観察され、室温まで冷却した後強くてフレキシブルなフィルムが得られた。ポリアニリン・DBSA (DBSA/PBN = 0.5) 混合物のポリマー純量に対する質量比は 0.5 であった。

## 実施例 3-9

ポリエチレンの量をポリアニリン・DBSA 混合物のポリマー純量に対する質量比が 0.14、0.20、および 0.11 になるよう変化させる以外は、実施例 3-8 を繰り返した。フローおよび混合が起こるのが観察され、室温に冷却した後強くてかつフレキシブルなフィルムが得られた。酸が液体で液体（熔媒）相として機能する状況では、広範囲の他のポリマー類を追加的に加えて所望の導電性特性を得られ得ることを、本実施例は示している。

(以下余白)

示している。

## 実施例 4-2

ポリエチレンの代わりにポリ (ビニルクロライド) (PVC) パウダーを用いた以外は、実施例 3-8 および 3-9 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 165 °C で圧縮した。別の実験においては、添加 DBSA の代わりに可塑剤のメサモール (Mersamoll) (Bayer) を使用した。結果として得られた強くてフレキシブルなフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 7 に示す。

PANI ポリブレンドの溶解処理のための可塑性液体として、DBSA と共に中性可塑剤を用い、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、実施例 4-2 は示している。

## 実施例 4-3

DBSA の代わりに PBN 繰り返し単位あたり 0.33 モルの DOP を用いた以外は、実施例 4-2 を繰り返した。この混合物をホットプレートにはさんで 165 °C で圧縮した。結果として得られた強くてフレキシブルなフィルムの導電性を、4 プローブ法を用いて測定し、その結果を図 8 に示す。

PANI を導電性にし、可塑化し、PVC と混合するための官能化されたプロトン酸としてホスフムート酸を用い、電気的および機械的な優れた特性の物質を生じ得ることを、実施例 4-2 は示している。

ある実施態様では、透明または有色の電極を得るために、これらの物質の透明性、および／または、有色性を利用する。さらに、ある実施態様では、フレキシブルな発光ダイオードに透明または有色の電極が用いられる。以下の実施例は、これらの実施態様に関する。

## 実施例 4-4

17 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中での 0.1% v/v 溶液 (.012 M) として、室温で測定したときの固有粘度 1.2 dL/g を有することにより、分子量などが特徴付けられた、エメラルジン塩基 1.092 g と、 CSA 1.394 g、(±)-10-カンホルスルホン酸 (Aldrich) とを、めのう乳鉢および乳棒を用いて不活性大気中（すなわち、窒素ガスで満たしたグローブバッグ中）で混合した。 CSA のアニリンの繰り返し単位あたりのモル比は 0.5 であった。結果として得られた混合物からある量 (1.216 g) を、 n-クレゾール 61.0 g の中に入れ、48 時間超音波浴で溶解し、続いて遠心分離した。ほとんどのポリアニリン-CSA 複合体が溶解し、粘性の暗緑色の液体が得られた。小量の不溶固体をザカントによって除去した。溶液の一部を取り分け、重量を計り、そしてガラススライド上にキャストした。溶液をエバボレートした後、フレキシブルな単独フィルムが得られた。フィルムの重量を計り、前記溶液中の導電性ポリアニリン複合体の含有率を計算した。その濃度は 1.94 % (v/v) と求められた。

## 実施例 4-5

CSA/PhN 比を以下の値 (0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.5, 2.0) で変化させた以外は、実施例 4-4 を繰り返した。ポリアニリン-CSA 溶液を作るために、0.138, 0.152, 0.166, 0.180, 0.194, 0.216, 0.234 g のそれぞれの混合物を、n-クレゾール 10 g に加え、各溶液中のエメラルジン含有率を n-クレゾール 10 g 中で 0.0006 g に保った。 CSA/PhN モル比が 0.7 あるいはそれ以上の複合体は、n-クレゾール に完全に可溶であり、従って、そのような溶液に対しては遠心分離は必要ではなかった。ガラススライド上にキャストし、溶液をエバボレートした後、単独ポリアニリンフィルムが、これらすべての溶液から得られた。結果として得られたフィルムを、アセトンで数回洗浄した。この過程の間、純度の手段の結果と同様に、ほとんどの余剰 CSA はフィルムから除去された。純度は以下のようにして行われた：それぞれの場合について、重量が計られた少量の単独 PANI / CSA フィルムの断片を、3% w/w の NaOH 水溶液で 1 時間処理した。結果として得られた中性の PANI (エメラルジン塩基) フィルムを、水およびアセトンで洗浄した。空気中で乾燥させた後、再度フィルムの重量を計った。純度の前および後の重量の異なりから、フィルム中の CSA の含有率を、表 1-2 に要約したように計算した。導電性 PANI / CSA フィルムの導電率を、大気中で通常の 4 プローブ法により測定し、これもまた表 1-2 に記載する。

表 1-2  
導電性ポリアニリン-CSA 複合体の導電率

CSA/PhN 比	導電率 S·cm <sup>-1</sup>
溶媒中の初期濃度	7.41649
0.5	0.49
0.6	0.53
0.8	0.51
0.9	0.53
1.0	0.54
1.5	0.56
2.0	0.58

## 実施例 4-6

実施例 4-4 の溶液をガラスまたはサファイア基板上にスピンドルキャスト (10000 rpm, 2 分) し、均一で透明な PANI / CSA 複合体フィルムを得た。ガラス基板上のスピンドルキャスト PANI / CSA 複合体フィルム (約 0.55 μm) の表面比抵抗率は、4 プローブ法により、160 Ω-1/平方 (□) と測定された。サファイア基板上のスピンドルキャスト PANI / CSA 複合体フィルム (約 1.4 μm) の表面比抵抗率は、4 プローブ法により、66 Ω-1/平方 (□) と測定された。ガラス基板上の 3 種の PANI / CSA フィルム (約 0.2 μm 厚, 0.5 μm 厚, 1.4 μm 厚) の透過スペクトルを、

図 9 に示す。1.4 μm 厚のフィルムでは、可視領域の透過率は 70 - 80 % であり、0.55 μm 厚のフィルムでは 15 - 35 %、および 0.2 μm 厚のフィルムでは 80 % - 90 % であった。導電性の透明なポリアニリン複合体フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例 4-7

実施例 4-4 のように調製された溶液 1 グラム (1g) と、ポリ (メチルメタクリレート)、PMMA の 10 % (v/v) 溶液 1 グラム (1g) とを、n-クレゾール中で混合した。結果として得られた均一な溶液を、ガラス基板上にスピンドルキャスト (10000 rpm, 2 分) した。続いて、その基板を大気中で 80 °C のホットプレート上に置き、残存している n-クレゾールをフィルムから除去した。フィルム中の PANI / CSA 複合体の含有率は、16.2 % (v/v) (全ポリマーに対する PANI / CSA) であった。上記組成物の透明な単独ブレンドフィルムを、ガラススライド上に対応する溶液をキャストすることにより、20 - 30 μm の範囲の厚さに調製した。ポリアニリン-CSA 複合体の含有率を、75 %, 66 %, 54.8 %, 43.7 %, 21.0 %, 20.6 %, 8.8 %, 3.7 %, 1.3 %, 0.96 %, 0.48 %、および 0.24 % と変化させた以外は、同様の実験を繰り返した。基板上の複合体フィルムの表面比抵抗および単独フィルムの全導電率を、標準的な 4 プローブ法を用いて測定し、その導電率の結果を図 1-0 に要約する。 PANI - CSA 比がそれぞれ 16.2 %, 6.6 %、および 3.7 % の時

いスピニキャストフィルムの透過スペクトルを、図11は示している。表面比抵抗は、それぞれ  $1.1 \times 10^3$ ,  $1.5 \times 10^4$ , および  $1.6 \times 10^3 \Omega^{-1}/\text{平方} (\square)$  であった。すべてのスピニキャスト用フィルムは、スペクトルの可視領域にわたって 10 %以上の透過率を示す。予測したように、フィルムの厚みの増加に伴い、表面比抵抗の減少を生じる。図12は、ポリアニリン-CSA 含有率 20.1 %で種々の厚さのスピニキャスト(ガラス基板上への)フィルムの透過スペクトルを比較している。これらのフィルムで最も厚い(約 2.1 μm)、PMMA フィルムのポリアニリン-CSA 混合体は、可視領域で優れた透過率および低表面比抵抗( $130 \Omega^{-1}/\text{平方} (\square)$ )を示した。多數の単独キャストフィルム(45 ~ 65 μmの厚さ)のデータを、図13に要約する。PMMA 中に種々の濃度でポリアニリン混合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例4-8

CSA / アニリン比を 0.7 に固定し、ポリアニリン-CSA 混合体の含有率を以下のように(それぞれ 43.6 %, 27.8 %, 13.6 %, 7.2 %, 3.72 %, 1.9 %, および 0.96 %)変化させた以外は、実施例4-7を繰り返した。単独フィルムの全体の導電率のデータを、図10にプロットする。スピニキャストフィルムは、優れた光透過率を示した。その典型的な 2 つのスペクトルを、図14に示す。PMMA 中に種々の濃度でポリアニリ

ン混合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例4-9

室温でみたしたグローブバッグの中でのう乳液および乳糖を用いて、エメラルジン塩基(2.16 g, 0.024 M の PBH)と、ドードレル-ベンゼンゼンスルホン酸(東京化成) 3.19 g (0.12 M)とを完全に混合した。DBSA の PBH の繰り返し単位あたりのモル比は、0.5 であった。クロロホルム中のポリアニリン / DBSA の溶液を、の結果として得られたポリアニリン / DBSA 混合体 0.2g と追加DBSA 0.3g とクロロホルム 30g とを混合して調製した。混浴物を超音波浴で 24 時間処理し、続いて遠心分離した。不溶固体を、デカントにより除去した。溶液中のポリアニリン / DBSA 混合体の濃度は、前もって重量を計った溶液から溶液を除く前後の重量変化により、1.16 % ( $\pm 1\%$ ) であると求めた。結果として得られた溶液 0.5 g と、クロロホルム中のギリ(メチルメタクリレート)、PMMA の 30 % ( $\pm 1\%$ ) 濃度 0.5 g とを混合した。結果として得られた均一な溶液をガラススライド上にキャストして、透明な単独フィルムを得た。フィルム中のPANI / DBSA 混合体の含有率は 10.4 % ( $\pm 1\%$ ) (全ギリに対する PANI / DBSA ) であった。ギリアニリン-DBSA 混合体の含有率を、3.6 %, 2.3 %, 1.2 %, 0.6 %, 0.3 %, 0.1 % に変化させた以外は、同様の実験を繰り返した。4 ブローブ法により測定された導電率のデータを、

図15に示す。全てのこれらのフィルムは、可視領域において、優れた透明性を示した。

## 実施例5-0

ポリビニルアセテート(PVAc)をホストポリマーとして用いて、実施例4-8を繰り返した。e-クレゾール中のPVAcの初期濃度は 5.5 % ( $\pm 1\%$ ) であった。全体の導電率のデータを、図16に示す。スピニキャストフィルムは優れた可視光透過性を示した。そのスペクトルを図17に示す。PVAc 中に種々の濃度でポリアニリン混合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例5-1

ポリカーボネート(PC)をホストポリマーとして用いて、実施例4-8を繰り返した。e-クレゾール中のPCの初期濃度は 4.74 % ( $\pm 1\%$ ) であった。ブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA 混合体の含有率は、それぞれ 62.0 %, 44.9 %, 23.6 %, 14.0 %, 7.1 %, 3.6 %, および 2.0 % であった。結果として得られた透明の単独ブレンドフィルムの導電率を、図18に示す。PC での PANI-CSA の導電性ポリブレンドフィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例5-2

ギリ(アクリロニトリル)(PAN)をホストポリマーとして用いて、実施例4-7を繰り返した。室温で攪拌し、PAN およびポリアニリン-CSA 混合体をジメチルスルホキシド(DMSO)中に溶解し、濃度がそれぞれ 2.1, 1.1 % の溶液を得た。結果として得られたブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA 混合体の含有量は、それぞれ 31.9 %, 15.6 %, 8.1 %, および 4.1 % であった。結果として得られた単独ブレンドフィルムの導電率を、図19に示す。このフィルムは、PMMAについて図12で示した同様の可視領域での優れた透過性を示す。PAKでのPANI-CSA の導電性ポリブレンドフィルムを溶液からキャストし得ることを、この実施例は示している。

## 実施例5-3

スチロラックス(Slyrolux)(ポリステレン-ブケジエンのブロッコポリマー;BIS-P), アロマチックポリエーテルスルホン、テトラメチルーピス-フェノール A ポリカーボネート、ジテル(Zytel) 330(アモルファスナイロン;DuPont), トロアド(Trogafold)(アモルファスナイロン;Rutile), ポリビニルビロリドン(Polyscience), ポリステレン(Polysciences), ポリ(ステレン-アクリロニトリル)(BASF)をホストポリマーとして用いて、実施例4-7を繰り返した。結果として得られたブレンドフィルム中のポリアニリン-CSA 混合体の含有率は、3.8 %, 4.6 %, および 0.96 % であった。これらすべてのポリマーについて、光学的に透明なフィルムが得られた。

## 特表平6-508390 (28)

単独フィルムの全体の導電率を、表13に記載する。スピニキャストフィルムは、図20で示した同様の透過スペクトルを示す。広範囲のホストポリマー中に種々の構成でポリアニリン複合体を含むポリブレンドの導電性透明フィルムを被覆からキャストし得ることを、この実施例は示している。

表 13  
導電性透明ポリブレンド CSA-PANI-PET の導電率

試験番号	導電率 ( $S \cdot cm^{-1}$ )		
	0.63	1.61	0.963
(Styrolux)	6.4	2.2	.02
アセト酸ナトリウム	5.7	2.8	.07
アクリル酸-ビス-フェニル アミドカーボネート	2.0	.42	.43
エチル 330	4.9	.63	.01
トリオキソヒドロキシ	4.6	.73	.003
ポリ(メタキシヘキシル オキシフェニル)ブレンド	1.4	1.0	.02
オキシケン	6.0	2.0	.12
エチル(スチレン)- アクリロニトリル	6.4	2.4	.14

### 実施例 6-4

本発明の物質を用いて、フレキシブルな LED を形成した。透明でフレキシブルな、ホール-インジェクティング電極として使用するために、基板として単独ポリ(エテレンテレフタレート) (PET) フィルム上に、導電性エメラルジン堆積の形態の溶液から、ポリアニリンフィルムをスピニキャストした。基板として使用する前に、PET 単独フィルム基板を、アセトン

/ イソプロパノール混合液で煮沸することにより洗浄し、続いて、80°Cで1時間乾燥させた。

ポリアニリン溶液を、実施例 4-4 の方法を用いて調整し、PET 基板フィルム上にスピニコートした。

スピニコートした後、PANI/PET 構造物を 60°Cで 12 時間乾燥させた。そして、ナシレン中の NEM-PPY が 0.5% (wt/wt) の溶液からスピニコートすることにより、ポリ(メタキシヘキシルオキシフェニル)ブレンド (NEM-PPY) の層で、PANI 表面上を被覆した。

NEM-PPY 溶液からの PANI の溶解の兆候は観察されなかった。PANI-CSA 複合体および NEM-PPY の各成分は、それぞれ溶解可能だが、それでは熱を溶解する溶媒には不溶であるように、2 成分系を設定した。

整流および電子注入トップコンタクトとして機能するための導電性金属としてカルシウムを使用した。10<sup>-5</sup> Torrより低い圧力での真空蒸着により、カルシウムを被覆した。

NEM-PPY 層の被覆、および、LED 装置のすべての物理的測定は、制御された大気ドライボックス中の窒素雰囲気下で行った。PANIへのコンタクトは、薄く真空蒸着した金フィルムでなされた。初期の研究では、金コンタクトは、PANI 電極が電流を制限しないことを確かめるために用いられた。しかしその後の実験では、銀ベースまたは単なるワニロクリップを使って透明な PANI 電極とコンタクトすることが可能であることを示した。フレキシブルな「可視性」LED の構造物の

図を、図 21 に示す。

約 475nm から赤外へ広がる透過性ウインドウを有しているため、PANI 電極は青緑色をしている。PANI 電極の吸光スペクトル (図 22) は、440nm の強い吸光ピーク、および、赤外へ広がる吸光バンドが、エメラルジン堆積膜のポリアニリンの特徴的特色を示している。半導電性 NEM-PPY アクティブ層からの電気発光は、PANI 電極の 2 つの基本の吸光の間の透過性ウインドウで右方向に向く。

「可視性」LED はフレキシブルで、従来の伝導体に生じるような壊れを生じることなく、巻きおよび曲げ (脱い 180° の曲げによりそれ自体の上にたたむことさえし) 得る。この 4 層構造物の強固な性質は、PANI / NEM-PPY 対応構造物界面コンタクトと PANI / PET コンタクト (さらには、CS / NEM-PPY コンタクト) との優れた機械的接着を、明確に証している。

デバイスの電流-電圧 (IV) 特性 (図 23) は、整流作用を示している。LED デバイスが光を放射し始める電圧範囲である 1.8V より上で、ホール-インジェクティングコンタクトとして導電性 PANI 透明フィルムを用いたデバイスを流れる電流は、ホール-インジェクティングコンタクトとして ITO を用いて作られたデバイスと、ほとんど同じである。

本実施例のデバイスの量子効率 (入ってくる電子あたりの出ていく光子) は、約 1% である。このデバイスにより発せられる光は、低いバイアス電圧 (3-4 ボルト) (図 24) において

てでき、通常の部屋の照明のもとで容易に見られ得る。

### 実施例 6-5

実施例 5-4 で用いた、PANI-CSA 複合体の透明導電性フィルムを、多様な厚さにスピニコートした。厚さおよびそれに従う PANI/PET 電極の表面抵抗は、スピニ速度、および/または、PANI 溶液の濃度を変化させることによって制御し得る。これは、3 種類の厚さ、および、それに従う 3 種類の表面抵抗値の PANI フィルムの 475-575nm の間の可視光の透過率を示す、図 9 に見られ得るように、PANI フィルムの透過率にも影響を与える。

PANI で被覆された PET 電極は、機械的にフレキシブルおよび強固であり、表面導電性の損失なしに鋭い前後の曲げの繰り返しに耐え得る。これは、ITO で被覆された PET 電極が聞く、簡単に裂けて導電性を損失するのと対照的である。

導電性 PANI フィルムは、D 型半導電性ポリマーと優れたオームコンタクトを作成する。

### 実施例 6-6

以下の手順を用いて、ガラスファイバー (直径 50 ミクロン) 上に発光ダイオードを作成した。

工程 1：ガラスファイバーを洗浄した後、このファイバーを、エタレゾール中のポリアニリン / CSA 溶液 (実施例 4-4) の中に、約 5cm の深さまで浸した。溶液からファイバーを取り

出した後には、ホールーインジェクティングコンタクトとして使用するに適当なPANI / CSA フィルムが、ファイバーの表面上に形成された。60°Cで1時間、このPANIフィルムを乾燥した。

工程2：PANIフィルムの被覆したガラスファイバーの所定の部分を、実施例5-4に従って調製されたMEH-PPVの溶液中にさらに浸した。MEH-PPV層を形成するためにPANI被覆されたファイバーを浸す際に、PANIホールーインジェクティング電極との電気的コンタクトを容易にするために、若干長のPANIフィルムを露出して残すように注意した。

工程3：直流および電子注入トップコンタクトとして機能するための電気的陽性金属としてカルシウムを用いた。カルシウムを、 $10^{-9}$ トルより低い圧力で真空蒸着によりファイバー上に被覆した。

結果として得られたファイバーの端のフレキシブルなLEDは、疲れを生じることなく曲げ得る。デバイスの電流-電圧(I-V)特性は、直流作用を示している。本実施例のデバイスの電子効率(入ってくる電子あたりの出ていく光子)は、約1%である。デバイスにより発せられる光は、低バイアス電圧(3-8ボルト)においてできえ、通常の部屋の照明のもとで容易に見られ得る。

ガラスファイバー上に直接作成されたフレキシブルなLEDの特別な特色は、ファイバーの端で明るい発光が存在するように内部反射によりLEDからの光が低下することである。

接着中の溶液(1重量%ポリキノリン)からスピンドラストした。ポリキノリンへの電気的コンタクトは、ポリキノリン層上に形成した金フィルムでなされた。

MEH-PPVは、ロ型ポリマーとして特徴づけられてきたので、結果として得られた構造物はpnヘテロ接合を形成する。該ポリマーのpnヘテロ接合は、整流ダイオード(8ボルトバイアスで整流比が $10^3$ 、2ボルトのターンオーバー電圧、200オームの前方向の抵抗(線状様式))として電気的に特徴づけられた。

40ボルトを超える電圧の前方向のバイアスのもとで、発光が見られた。

フレキシブルなLEDを提供する本発明の一般的な局面の特定の実施態様を、実施例5-4-6-0は示している。これらのフレキシブルなLEDは、構造物(それらのすべてはフレキシブルである——すなわち、破壊することなく、少なくとも $180^\circ$ は屈曲し得る)中に以下の層を含んでいる。典型的には(隨意ではあるが)、LEDは、固体のフレキシブルで透明なポリマー支持体を含んでいる。ポリマー支持体は、ポリ(エステル)、ポリ(オレフィン)、ポリ(アラミド)、ポリ(アクリレート)、メタクリレート、ポリ(カーボネート)などのような、あらゆるフレキシブルなポリマーから広く選択し得る。この支持体の機能は、LEDに構造形体を加えることである。この支持体は導電性ではない。図21において、この層は「PET」として示されている。LEDの他の層がそれ自

#### 実施例5-8

実施例5-7のファイバ-LEDを、90°Cに加熱した金属ロッド(直径10mm)と交差するように置いた。ファイバーが熱せられると、次いでロッド上で屈曲させた。屈曲したLEDを直温に冷し、その曲がった形状およびその発光特性を保持した。

熱可塑性基板(ロッド、ファイバー、フィルム、シートなど)で支持されたLEDが、ポリマー産業で使用される通常の熱処理手段により後成形し得ることを、この実施例は示している。

#### 実施例5-9

実施例5-4のフレキシブルなLEDに、粘着性の接着剤を用いた。その発光特性を保持したままの構造物は、屈曲した表面に付着した。

フレキシブルに屈曲した表面への接着が困難なラベルや標識などにおける多様な応用に、このフレキシブルなLEDが使用できることを、この実施例は示している。

#### 実施例5-10

電子注入カルシウムコンタクトの代わりに、ロ型として特徴づけられてきた半導電性ポリマーであるポリキノリンを用いて、実施例5-4を繰り返した。ポリキノリンフィルムを、

体強固な場合は、この支持層は除き得る。存在する場合には、この層は、いかなる厚さでもあり得る。その次の層は、導電性ホールーインジェクティング電極である。この層は、明細書に記載したようにPANI物質を含む。これはPANI単独または他のポリマーとの混合物質でもあり得る。この層は、低抵抗(例えば、平方(□)あたり300オーム未溝、そして好みしくは平方(□)あたり100未溝)であり得る。これらの抵抗は、通常約50nmから数(10までの)ミクロンの厚さで造成され得る。所望する低抵抗を造成するために、より厚いまたはより薄い層を用い得る。この層は、上記明細書に記載したようにキャストまたは他の方法で形成し得る。

PANI層に電気的コンタクトを作成する。金以外に電気的コンタクトが機能するあらゆる方法を使用し得る。

LED構造物の第3の層は、共役されたポリマーから作られた電気発光層である。ここで使用する共役されたポリマーには、当著者に公知の可能な共役されたポリマーを含む。これらには、例えば、ポリ(3-メトキシ,3-(3'-エチル-ヘキシルオキシ)-p-フェニレンビニレン)または「MEH-PPV」、PSAT類、ポリ(2,6-ジメトキシ-p-フェニレンビニレン)、「PDMPV」およびポリ(2,5-エニレンビニレン)、ポリ(フェニレンビニレン)または「PPV」およびそれらのアルコキシ誘導体、並びにポリアニリンなどのポリ(3-アルキルチオフェン)(ここで、上記アルキルは炭素数5から16個である)、を含む。

共役されたポリマーは、溶波から直接積層またはキャストされ得る。使用した溶媒は、ポリマーは溶解するが、続く構造物には影響しないものである。また溶媒は、すでに形成されたPANI層を溶解しないように選ばなければならない。

共役されたポリマー溶液のために、典型的には有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒には、メチレンクロライド、クロロホルム、およびカーボンテトラクロライドなどのハロ炭化水素類、キシレン、ベンゼン、トルエンなどのアロマチック炭化水素類、デカリンなどのその他の炭化水素類などを含み得る。混合溶媒も同様に使用し得る。水、アセトン、酸のような極性溶媒なども好適であり得る。これらは、単に代表する例であって、溶媒は前記の基準に合う物質から広く選択し得る。

PANI層上に共役されたポリマーを積層するとき、培養は比較的薄く、例えば、濃度0.1から20% w、特に0.2から5% wであり得る。50-100および100-200nmの厚さのフィルムを使用する。

ある実施態様では、共役されたポリマーは、キャリアポリマーと混合して存在する。

キャリアポリマーの選択のための基準は以下の通りである。その物質は、低濃度で繊維的にコヒーレントな電気発光フィルムの形成を行え、そして最終フィルムの形成のための共役されたポリマーを分散または溶解し得る溶媒中で安定を保持しなければならない。例えば、非常に高い粘性あるいは著し

い蛇形不均一性の形成などの過程上の困難を軽減するためには、キャリアポリマーが低濃度であることが好ましい。しかし、キャリアの濃度は、コヒーレントな構造物を形成するのに充分な程度に高くなければならない。好ましいキャリアポリマーは、ポリエチレン、イオソタクチックポリプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリスチレンなどのフレキシブルな繊状ポリマーである。当業者により容易に決められ得る適切な状態のもとで、これらの巨大分子物質は、水、酸、並びに様々な極性および非極性有機溶媒を含む多様な液体から、コヒーレントな構造物を形成し得る。

キャリアポリマーの選択は、使用する1種または多種の溶媒と同様、主に共役されたポリマーの融和性に基づいて行われる。

キャリアポリマーの初期濃度は、通常、体積あたり0.1%以上、より好ましくは体積あたり約0.15%以上から選ばれる。一方、体積あたり30%を超えるキャリアポリマー濃度を選ぶことは好ましくない。なぜなら、これは最終的な共役されたポリマー複合生成品を弱める効果を有するからである。さらに好ましい培養中のキャリアポリマーの濃度は、体積あたり30%未満である。

共役されたポリマーおよびキャリアポリマーを積層するための溶媒系もまた同様であり、前の層またはその後の構造物の形成過程に影響し得ない。

#### 電子注入コンタクト

共役されたポリマーフィルムのPANI層の反対側に位置するLCD構造物の最終層は、電子注入コンタクトである。これは、低仕事関数(low work function)金属または合金から作成する(低仕事関数金属は4.3以下の仕事関数を有する)。典型的な物質には、インジウム、カルシウム、バリウム、およびマグネシウムが含まれ、カルシウムが特に好適な物質である。これらの電極は、当業者に公知の方法(例えば、エバボレート、スペッタリング、または電子ビームエバボレーション)を使用して供給され、ダイオード構造物中で整流コンタクトとして機能する。

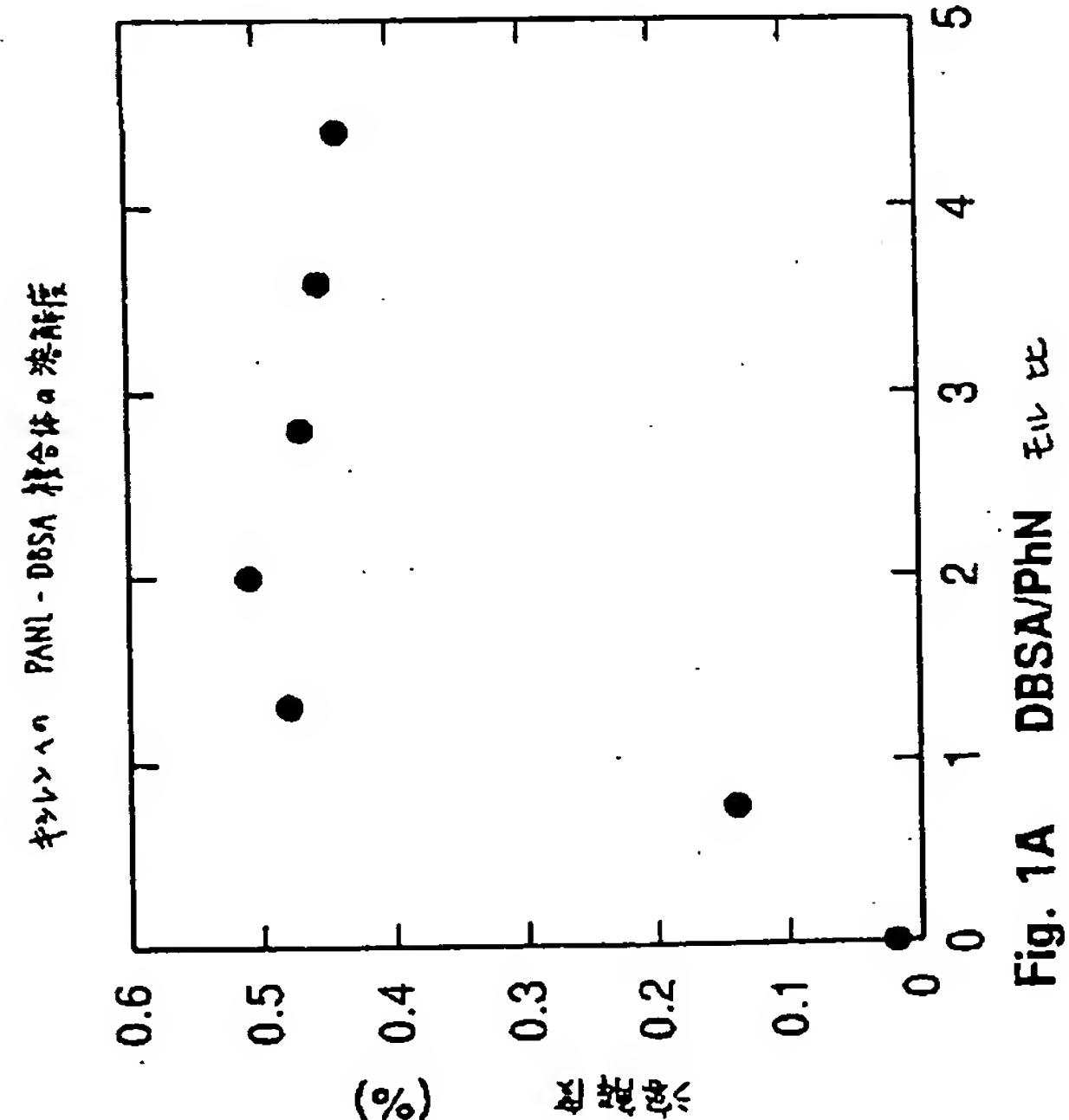


Fig. 1A DBSA/PhN モル比

PANI-DBSA /  $\tau_{10}$  10% PANI-DBSA 合成溶液

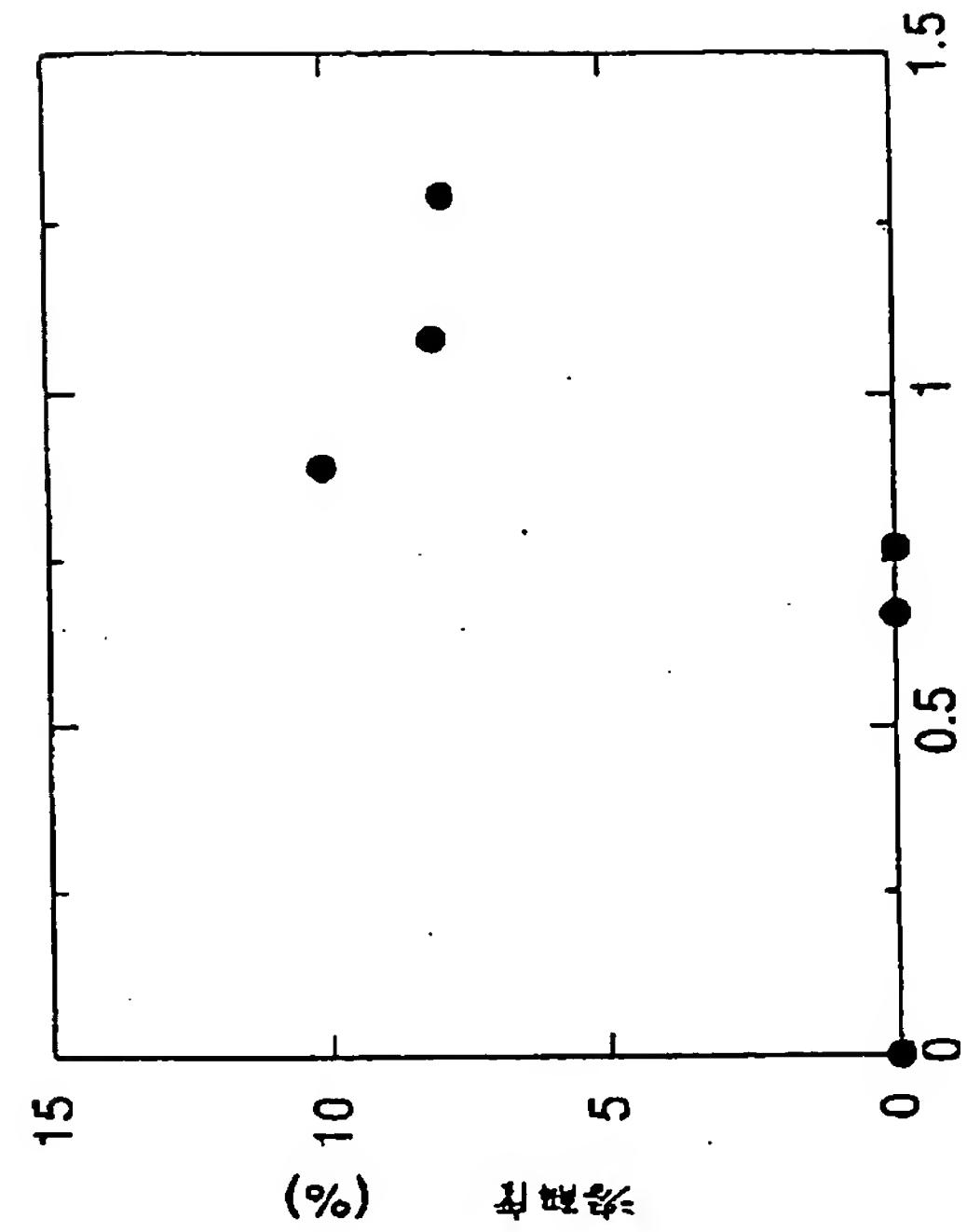


Fig. 1A PANI-DBSA 溶液  $\eta_{sp}/c$

PANI-DBSA /  $\tau_{10}$  10% PANI-DBSA 合成溶液

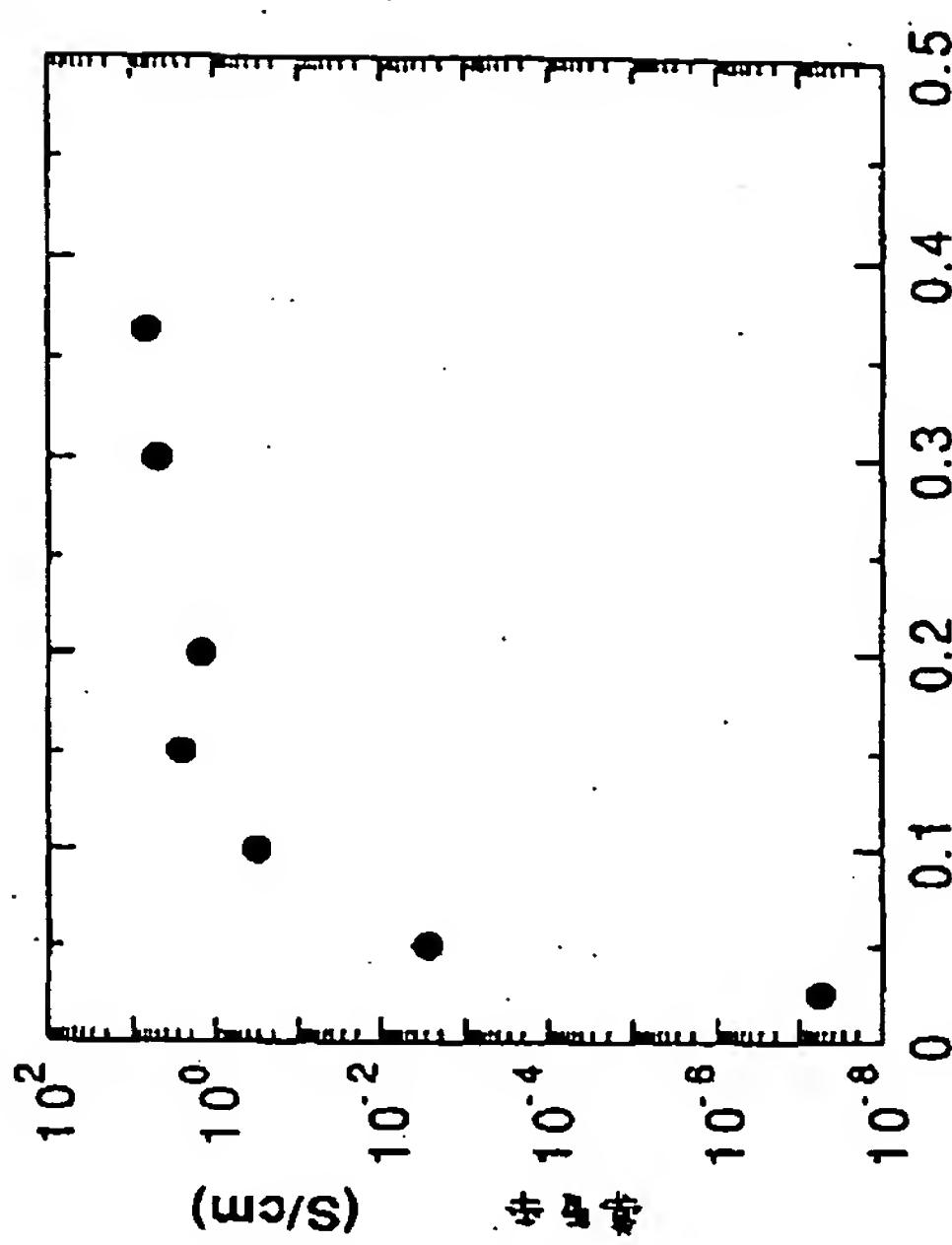
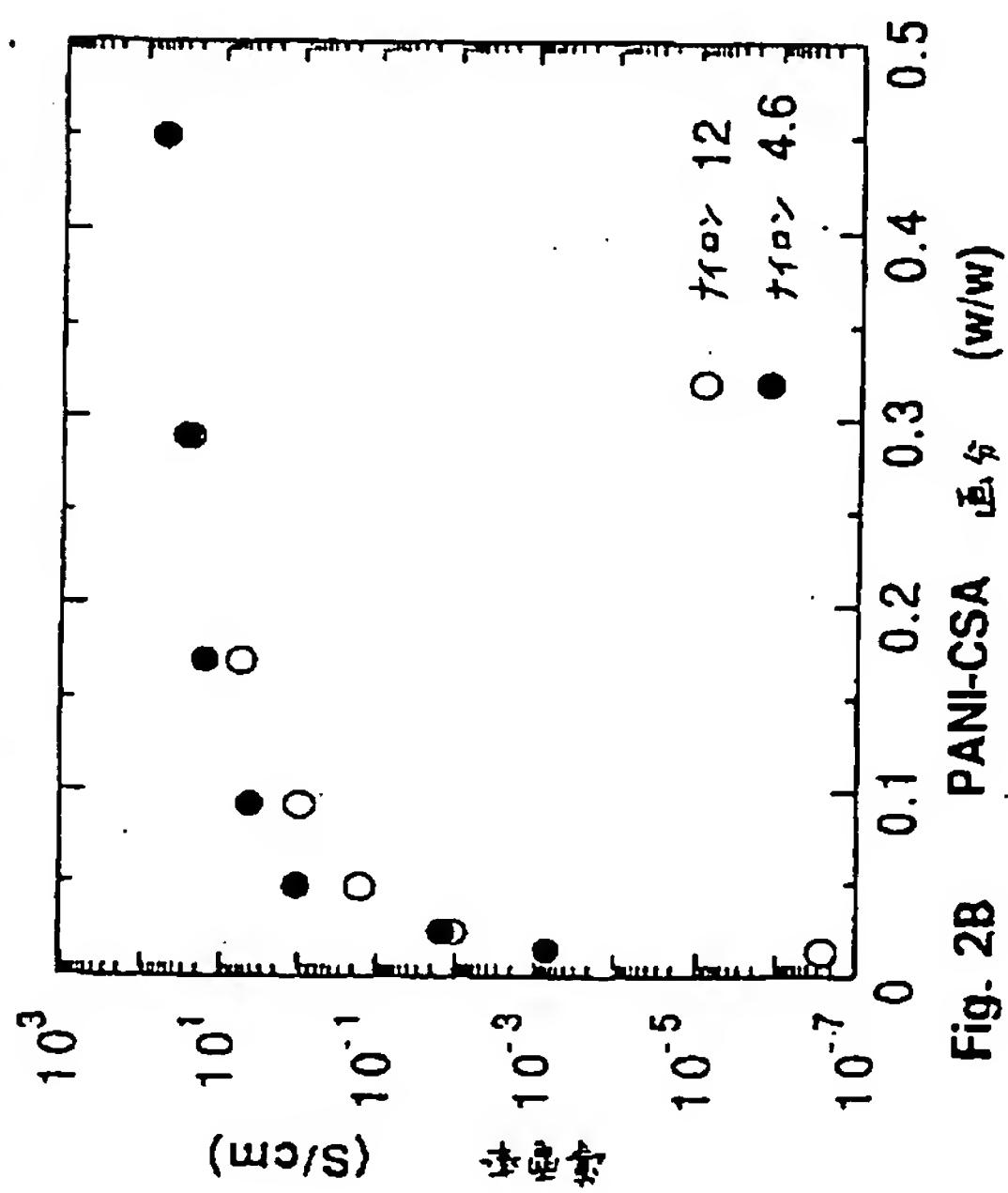


Fig. 1B PANI-DBSA 溶液 σ/cm

PANI-CSA /  $\tau_{10}$  10% PANI-CSA 合成溶液



PANI-DBSA / UHMW PE 10% PANI-DBSA 合成溶液

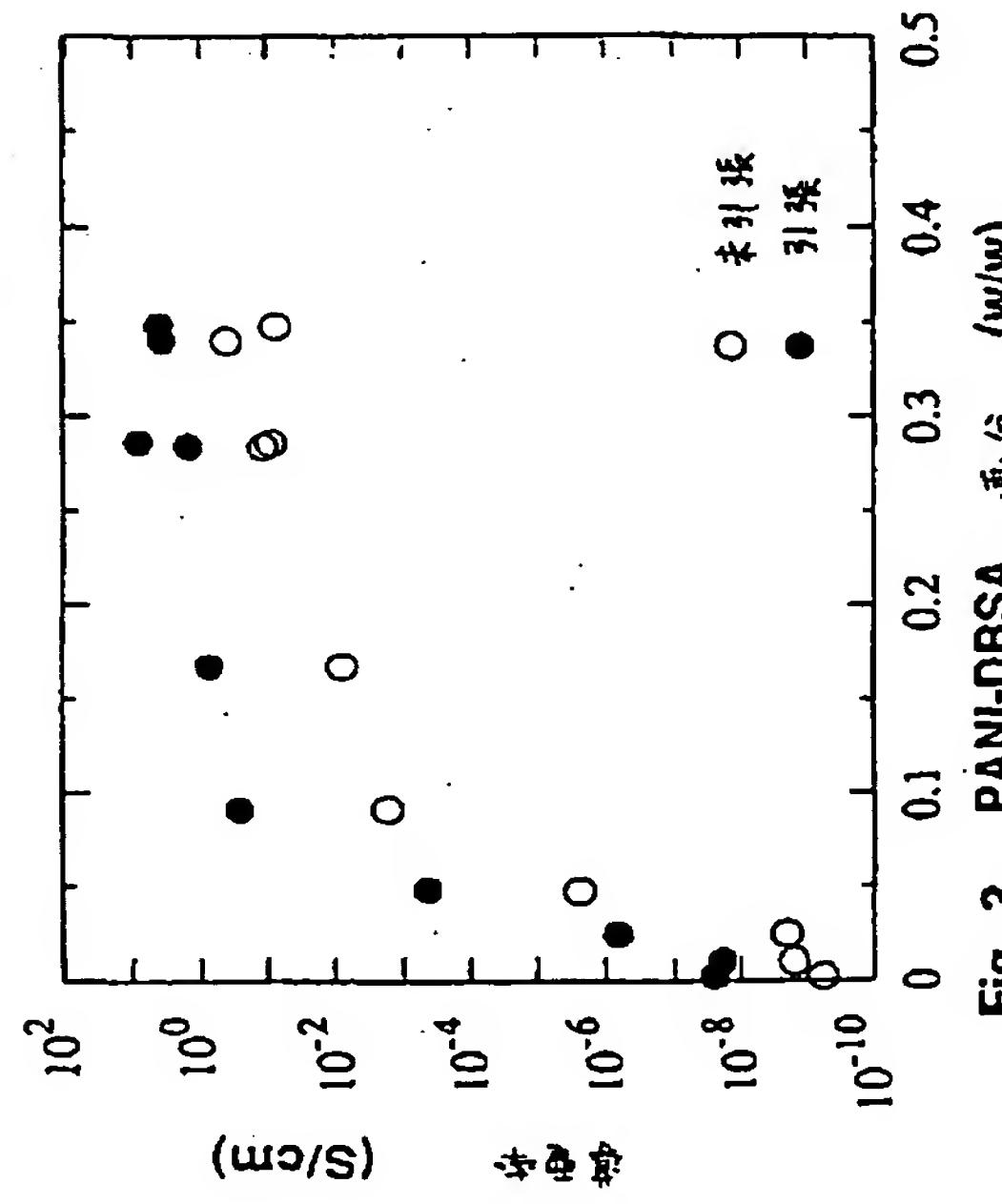


Fig. 3 PANI-DBSA 溶液 σ/cm (w/w)

PANI-DBSA/PS 比例 P3OT 与 PS 的导电率

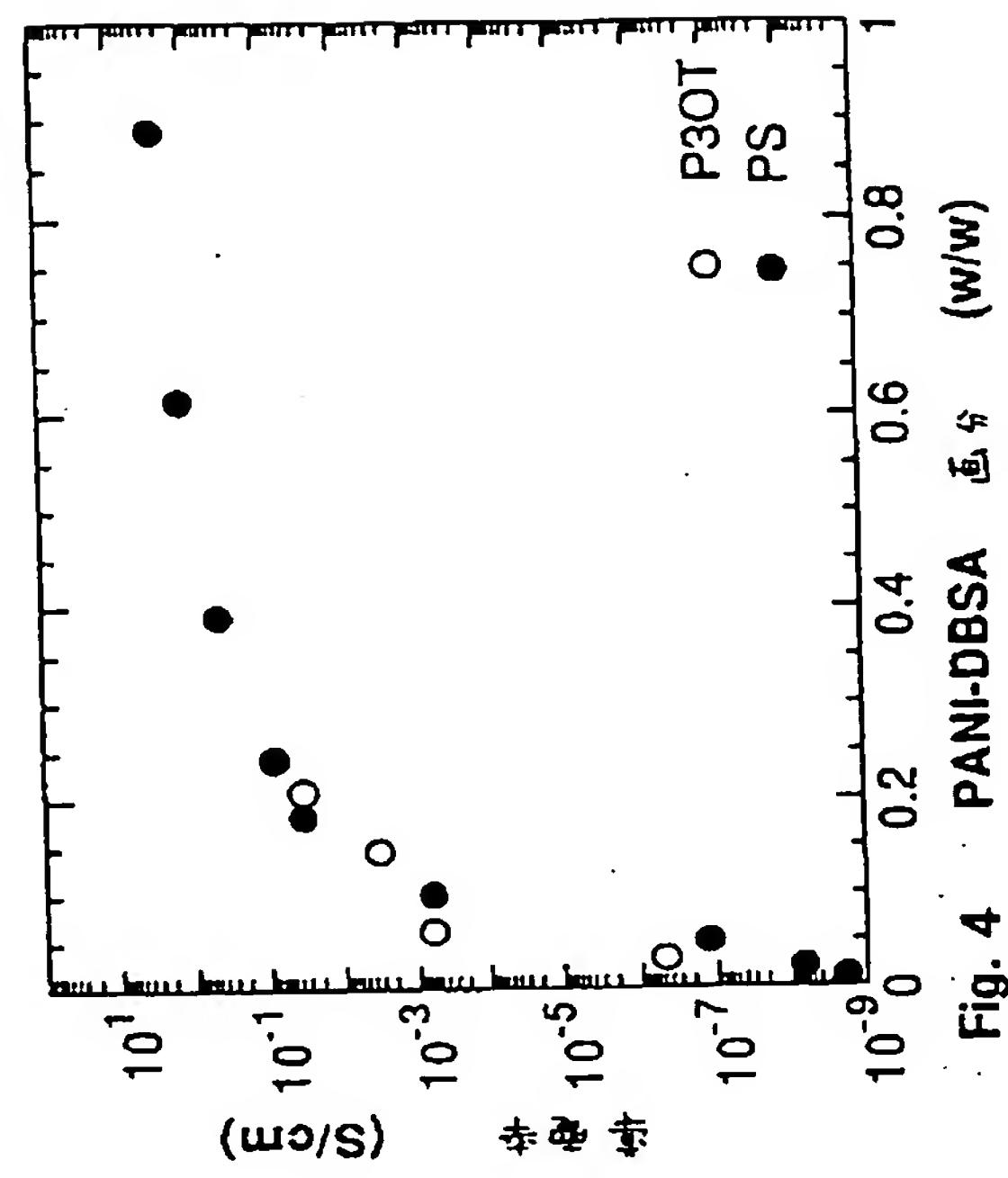


Fig. 4 PANI-DBSA 与 P3OT (w/w)

PANI-DBSA/PVC 比例与导电率

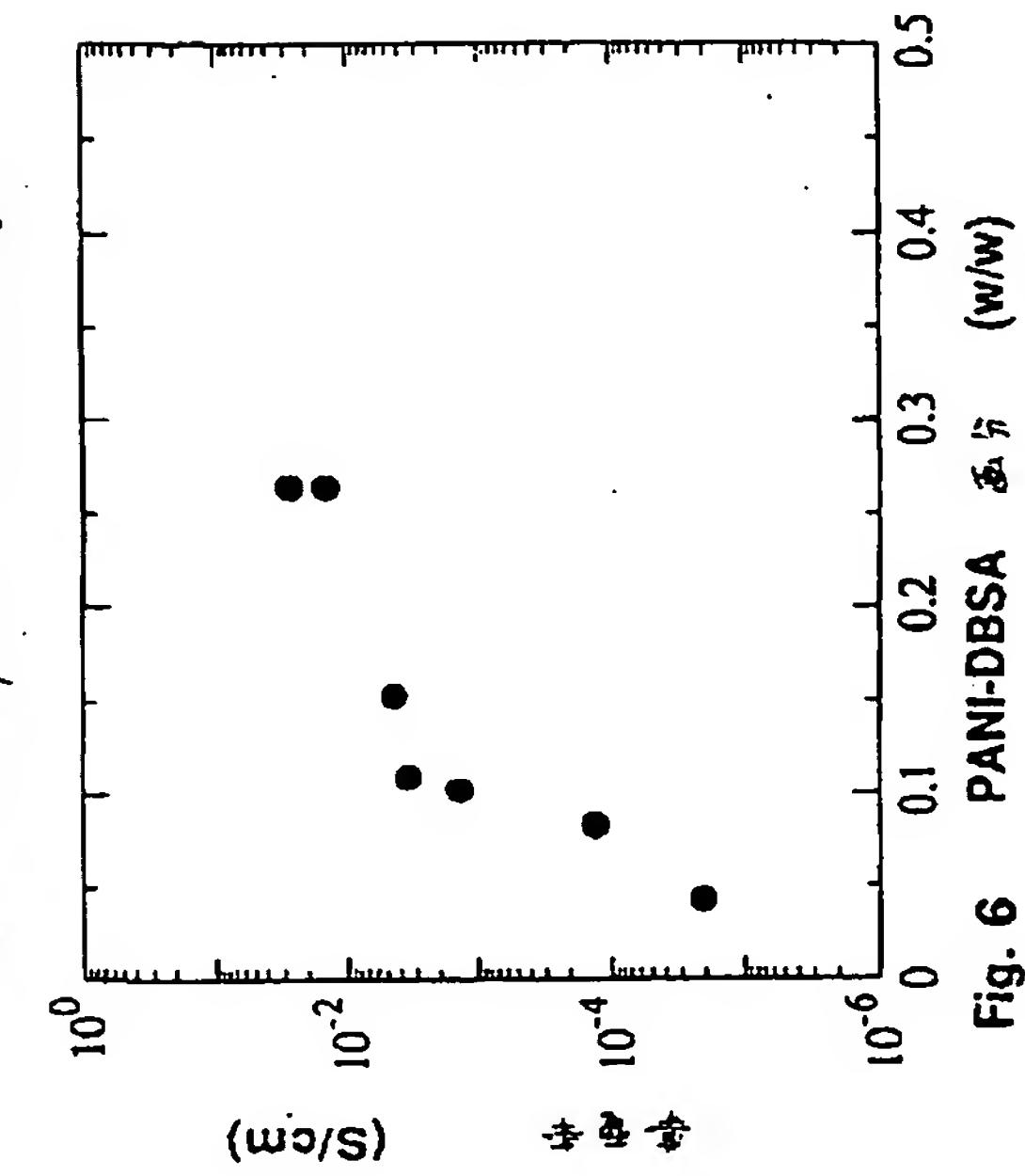


Fig. 6 PANI-DBSA/PVC 比例与导电率

PANI-DBSA/PE 比例与导电率

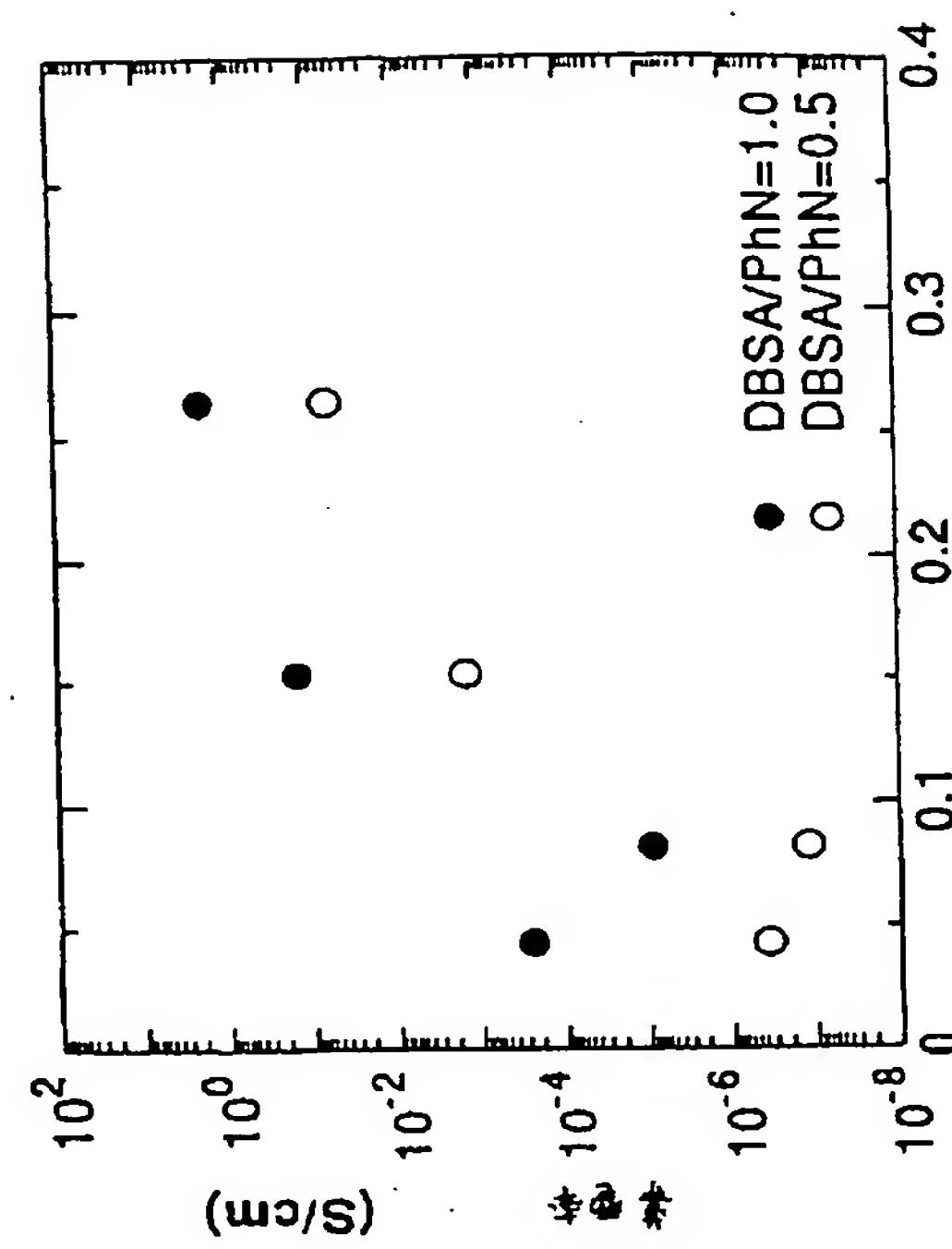


Fig. 5 PANI-DBSA 与 PE (w/w)

PANI-DBSA/PHN 比例与导电率

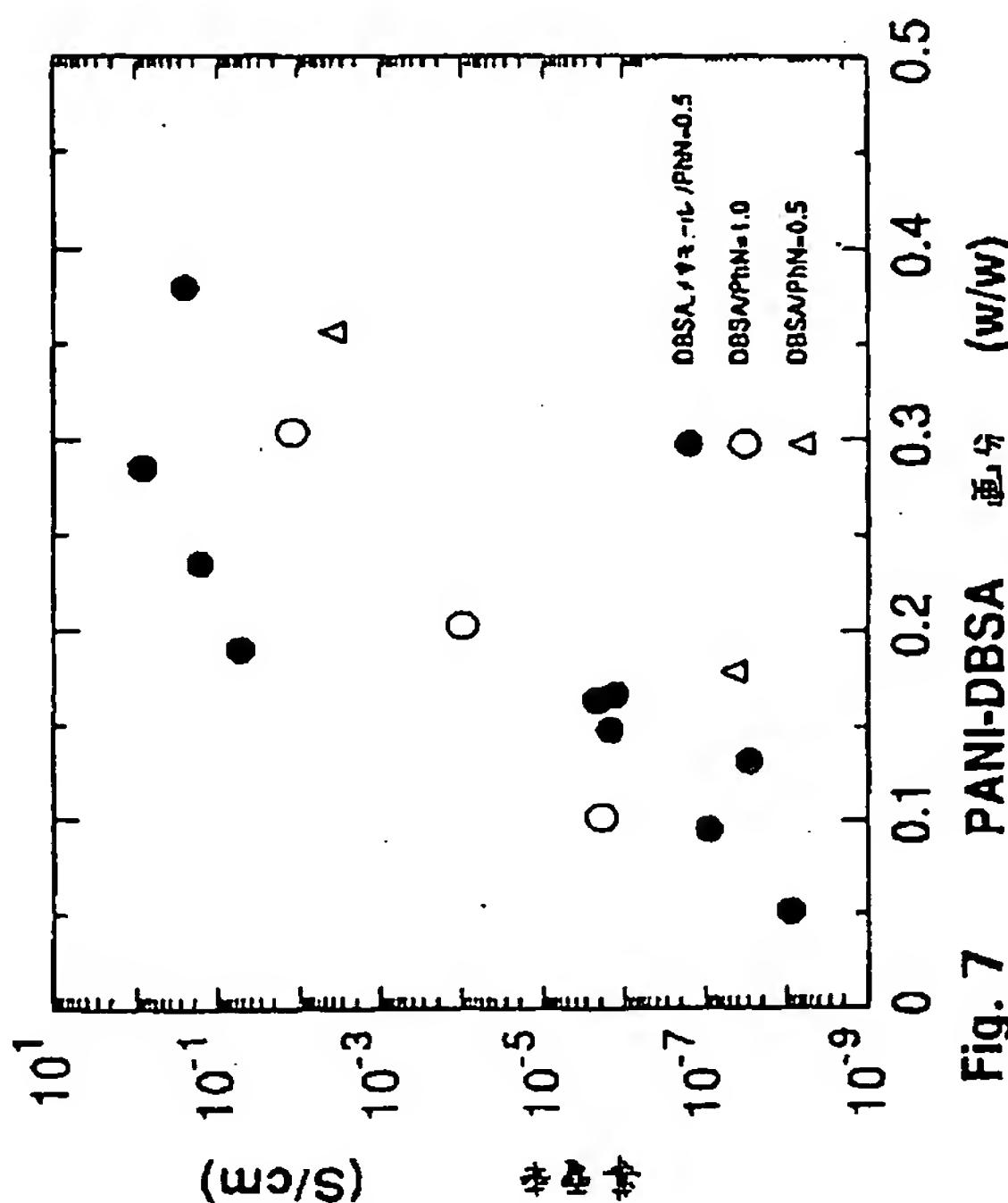


Fig. 7 PANI-DBSA 与 PHN (w/w)

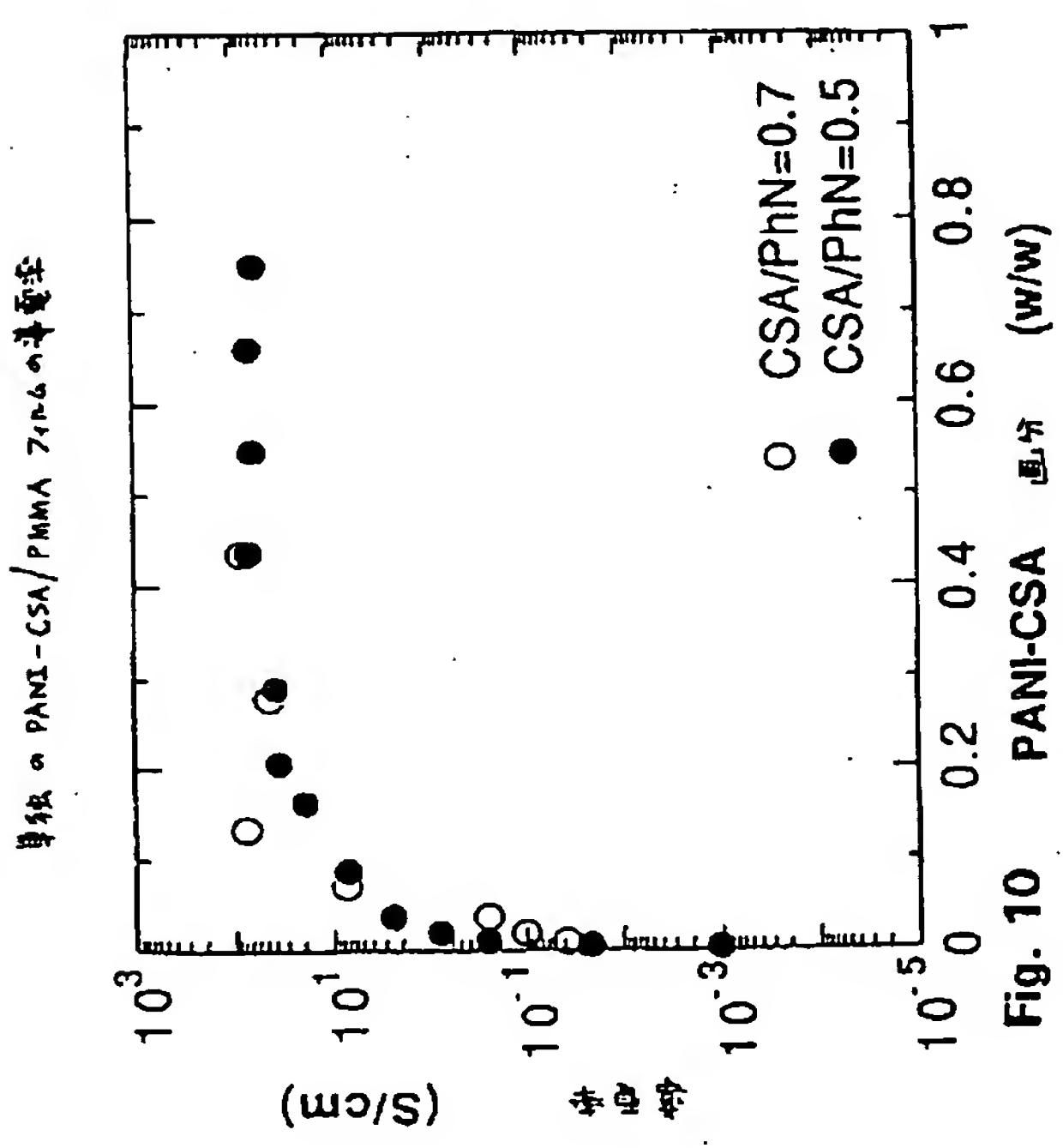


图 10 PANI-CSA 电导率 (W/W)  
图 10 PANI-CSA 电导率 (W/W)

图 10 PANI-CSA/PANICSA 7,106 电导率

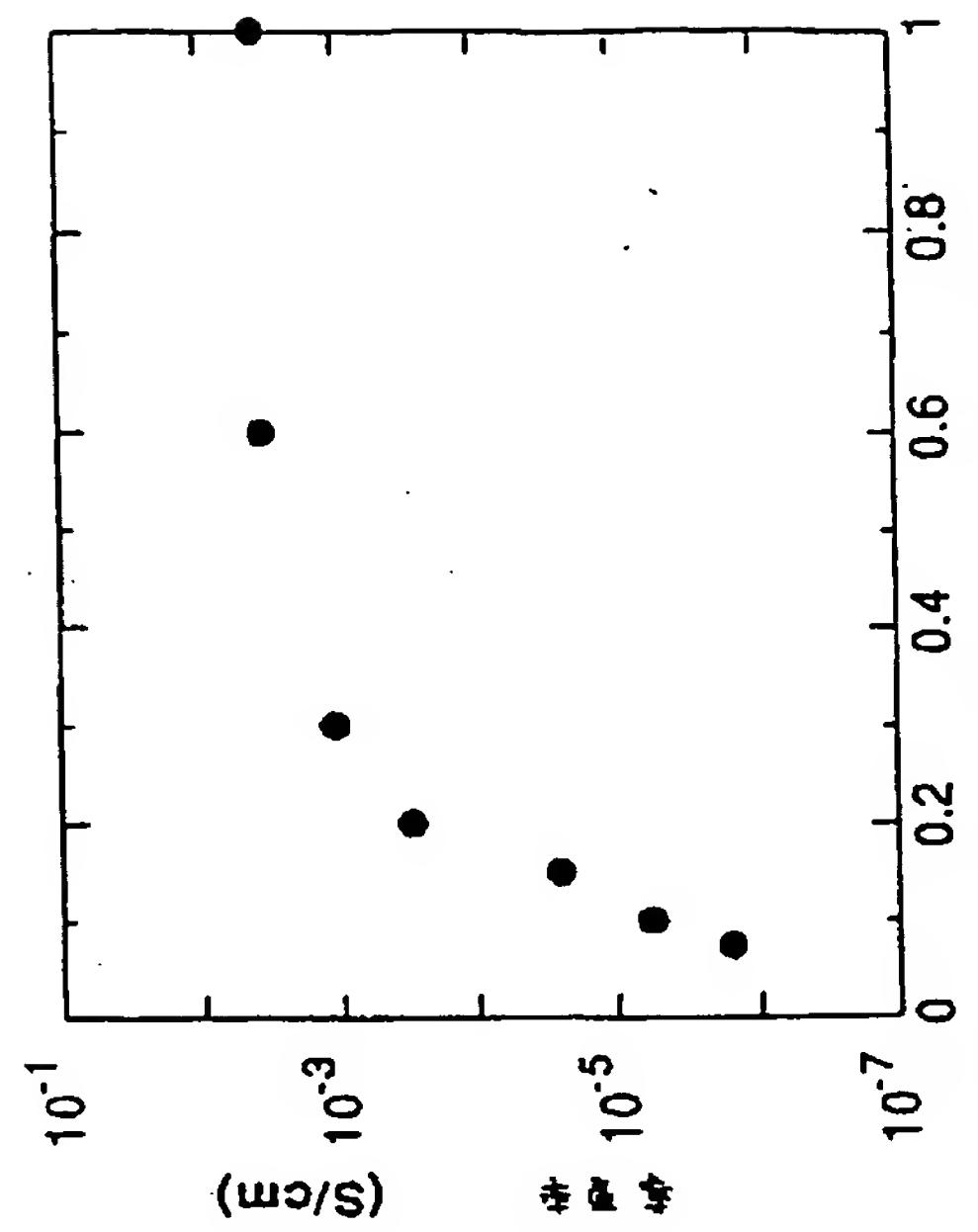


图 8 PANI-DOHP 0.33 电导率 (W/W)

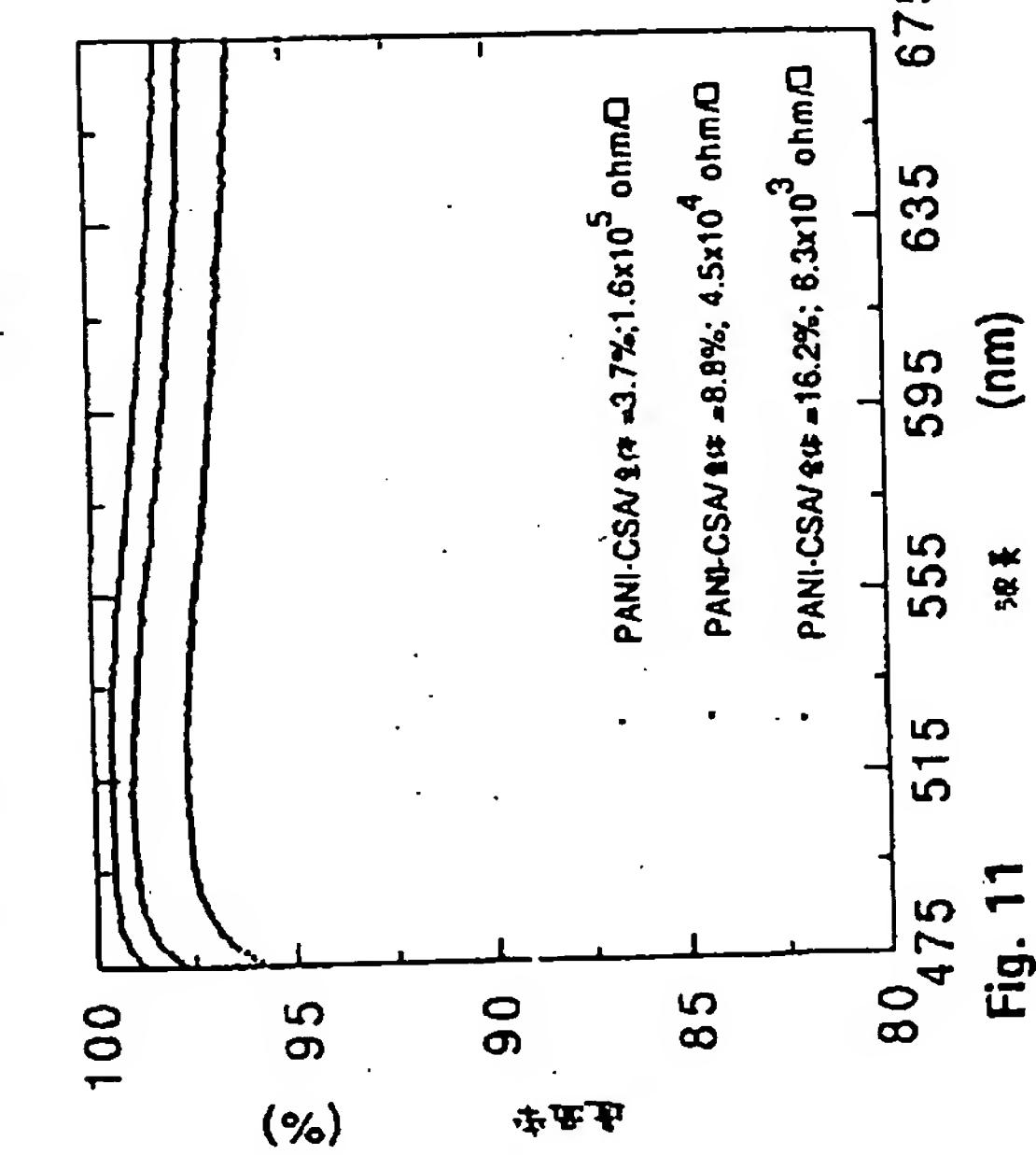


图 11

图 11

图 11 PANI-CSA/1# = 3.7%; 1.6x10<sup>5</sup> ohmΩ

图 11 PANI-CSA/1# = 8.8%; 4.5x10<sup>4</sup> ohmΩ

图 11 PANI-CSA/1# = 16.2%; 6.3x10<sup>3</sup> ohmΩ

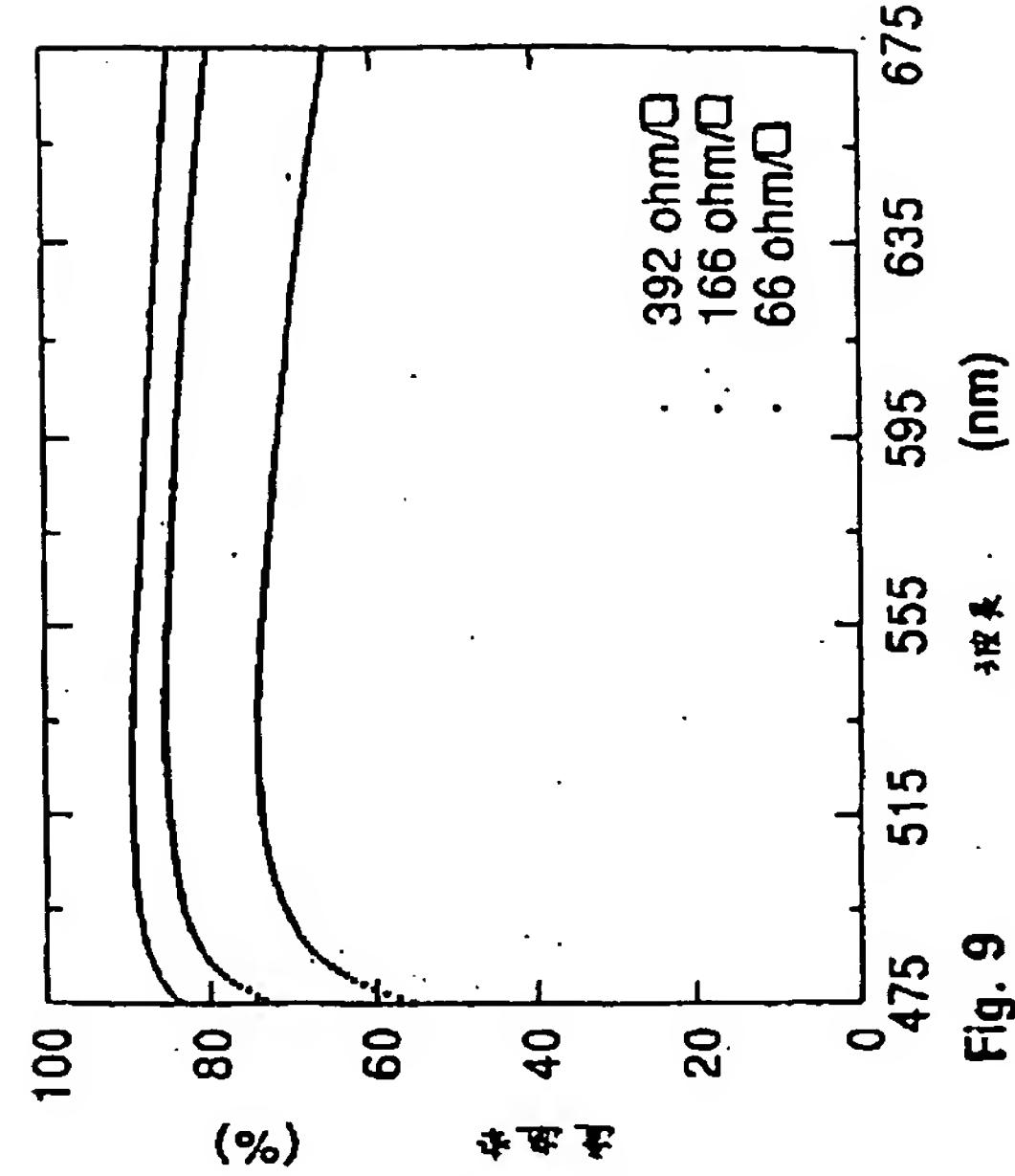


图 9

图 9

图 9 PANI/CSA 电导率 (%)

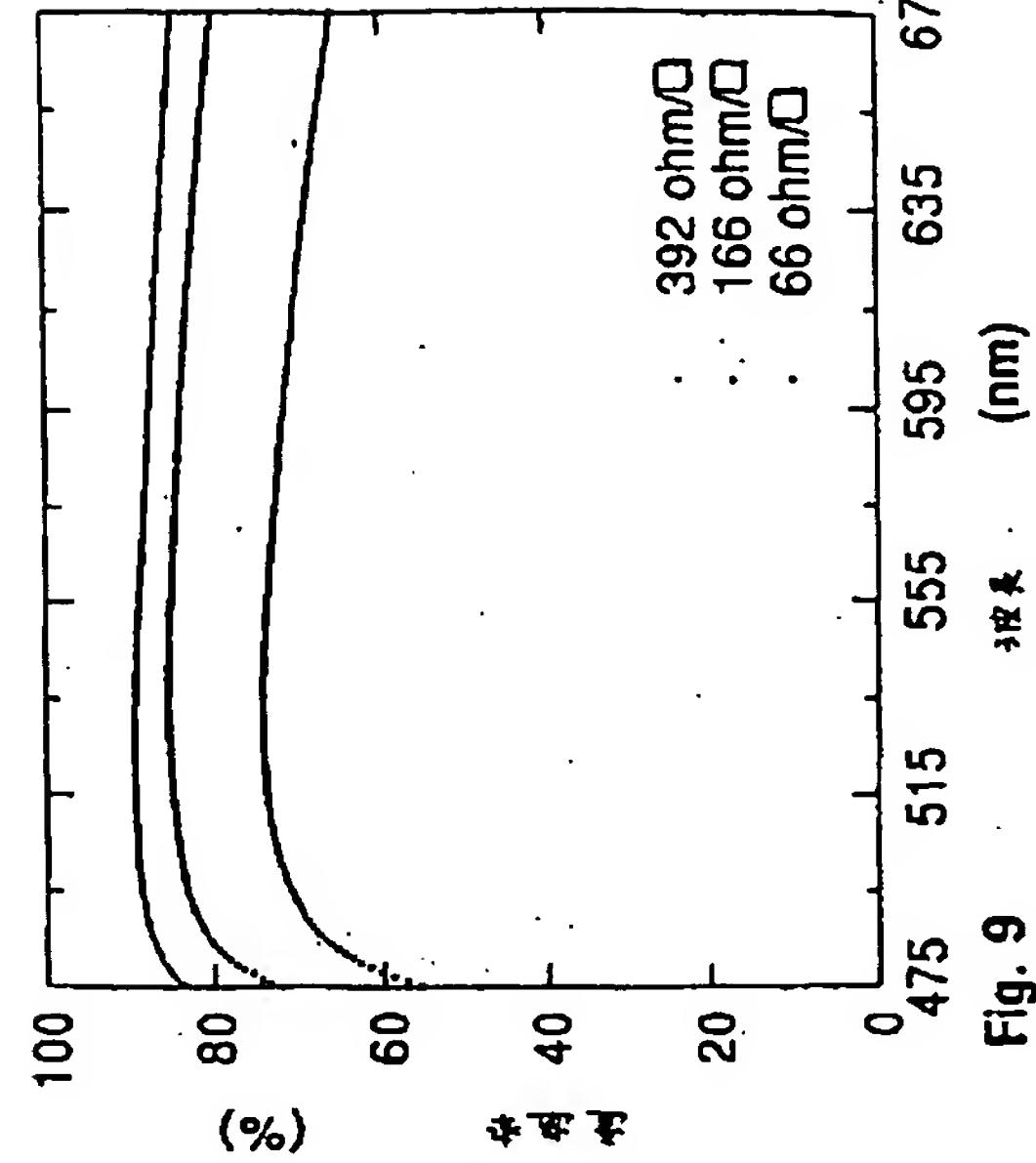


图 8

图 8

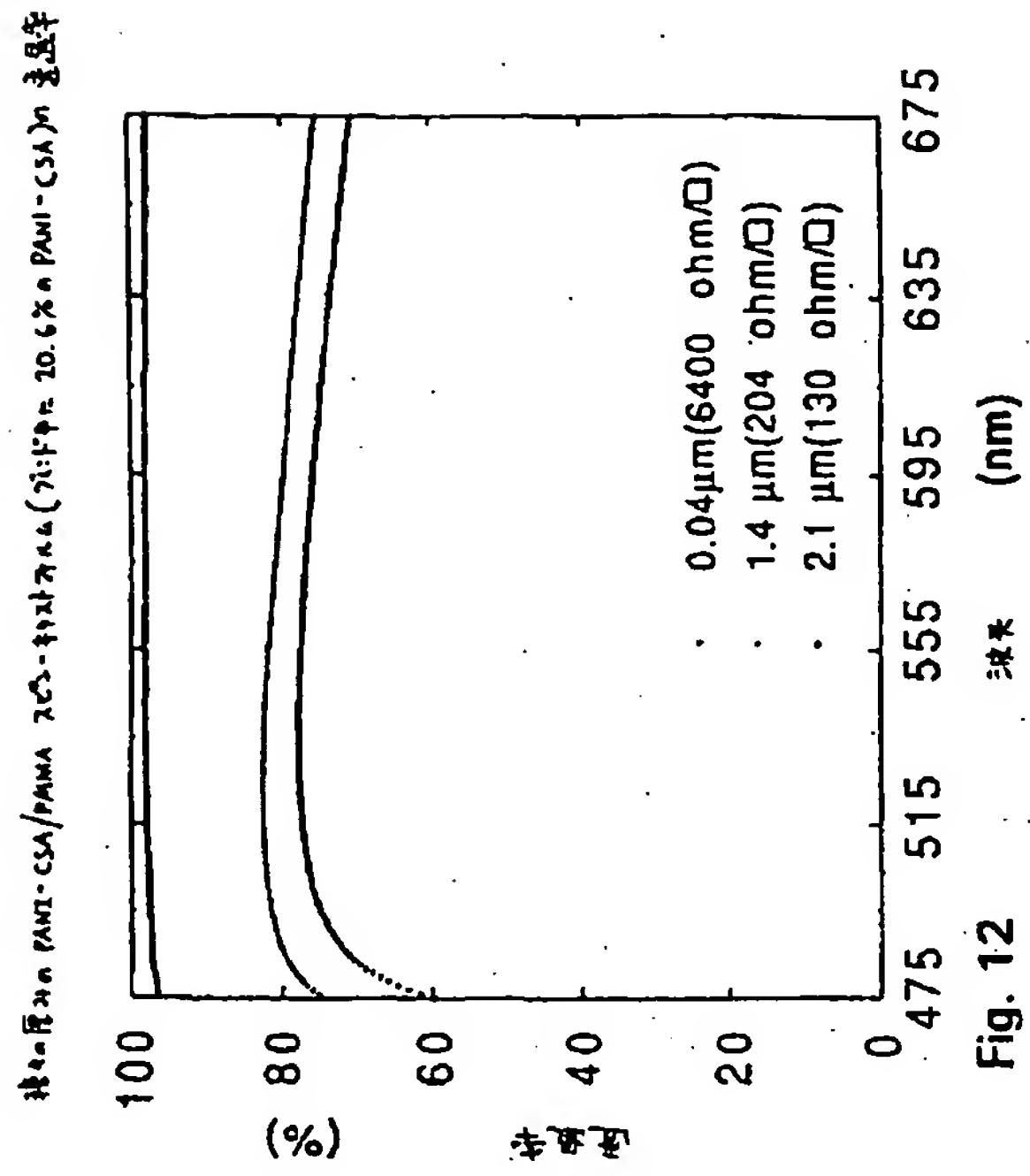


Fig. 12  $\frac{\text{相対湿度}}{\text{波長}}$  (nm)

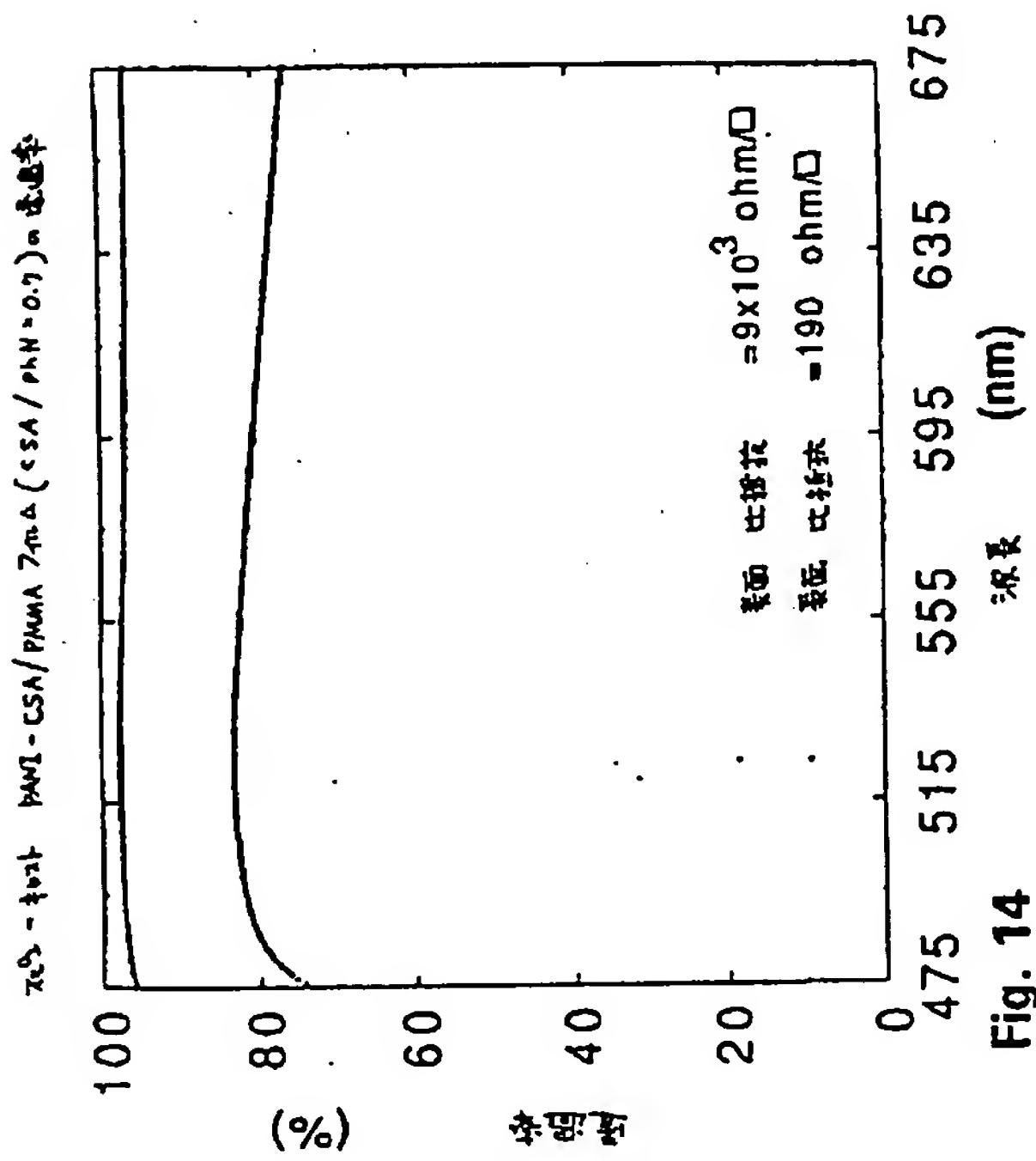


Fig. 14  $\frac{\text{相対湿度}}{\text{波長}}$  (nm)

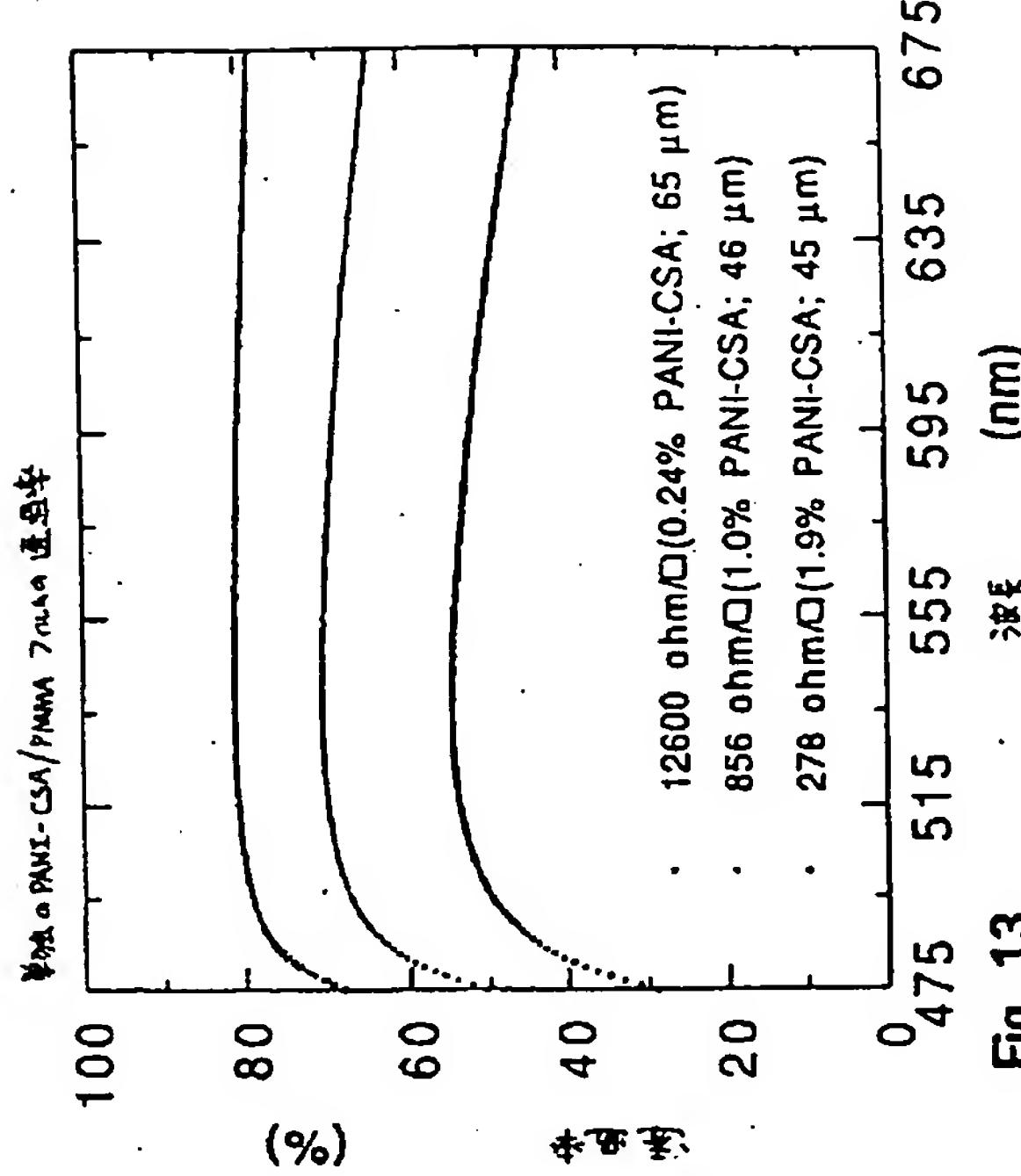


Fig. 13  $\frac{\text{相対湿度}}{\text{波長}}$  (nm)

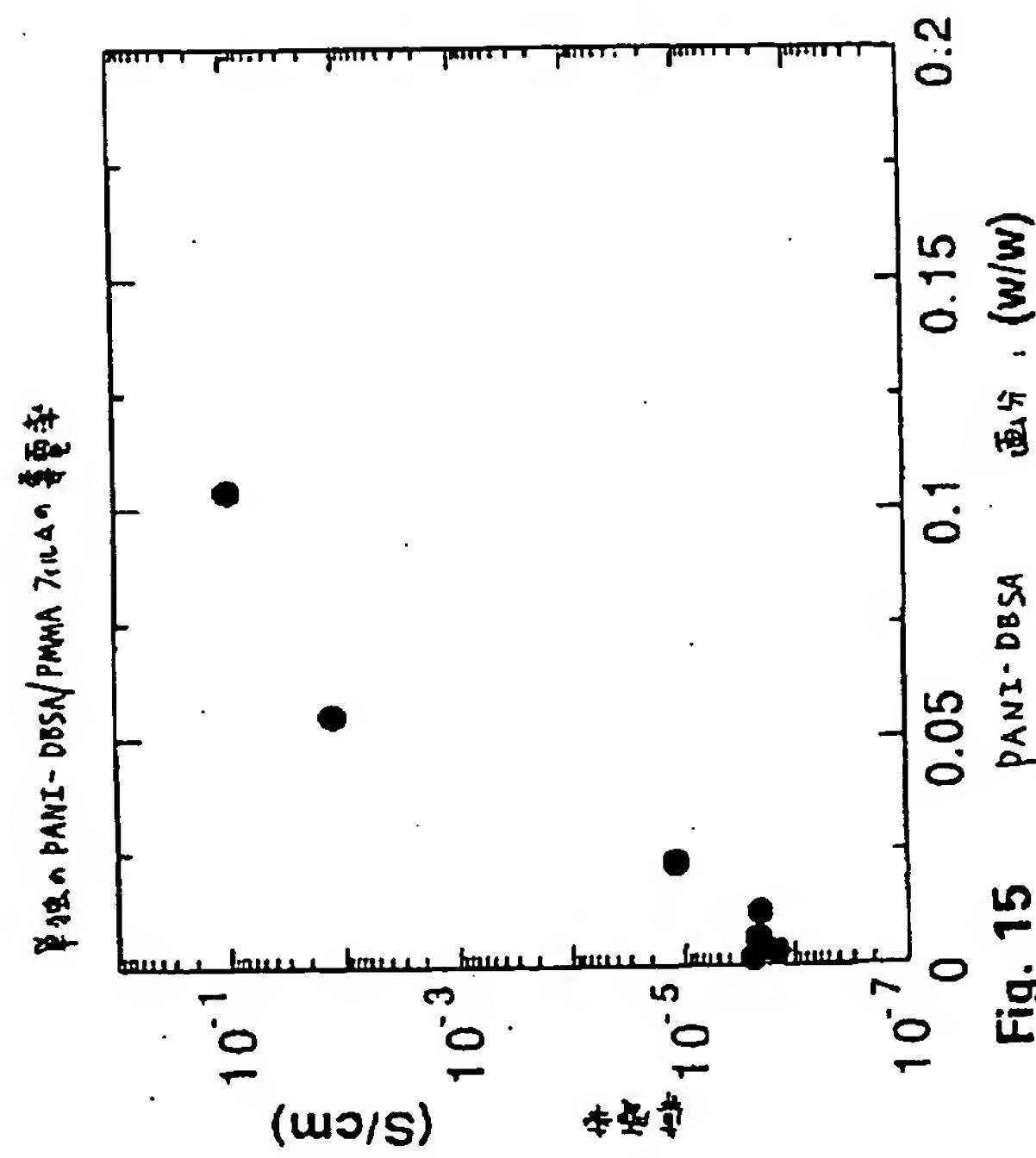


Fig. 15  $\frac{\text{導電率}}{\text{重量比 (W/W)}}$

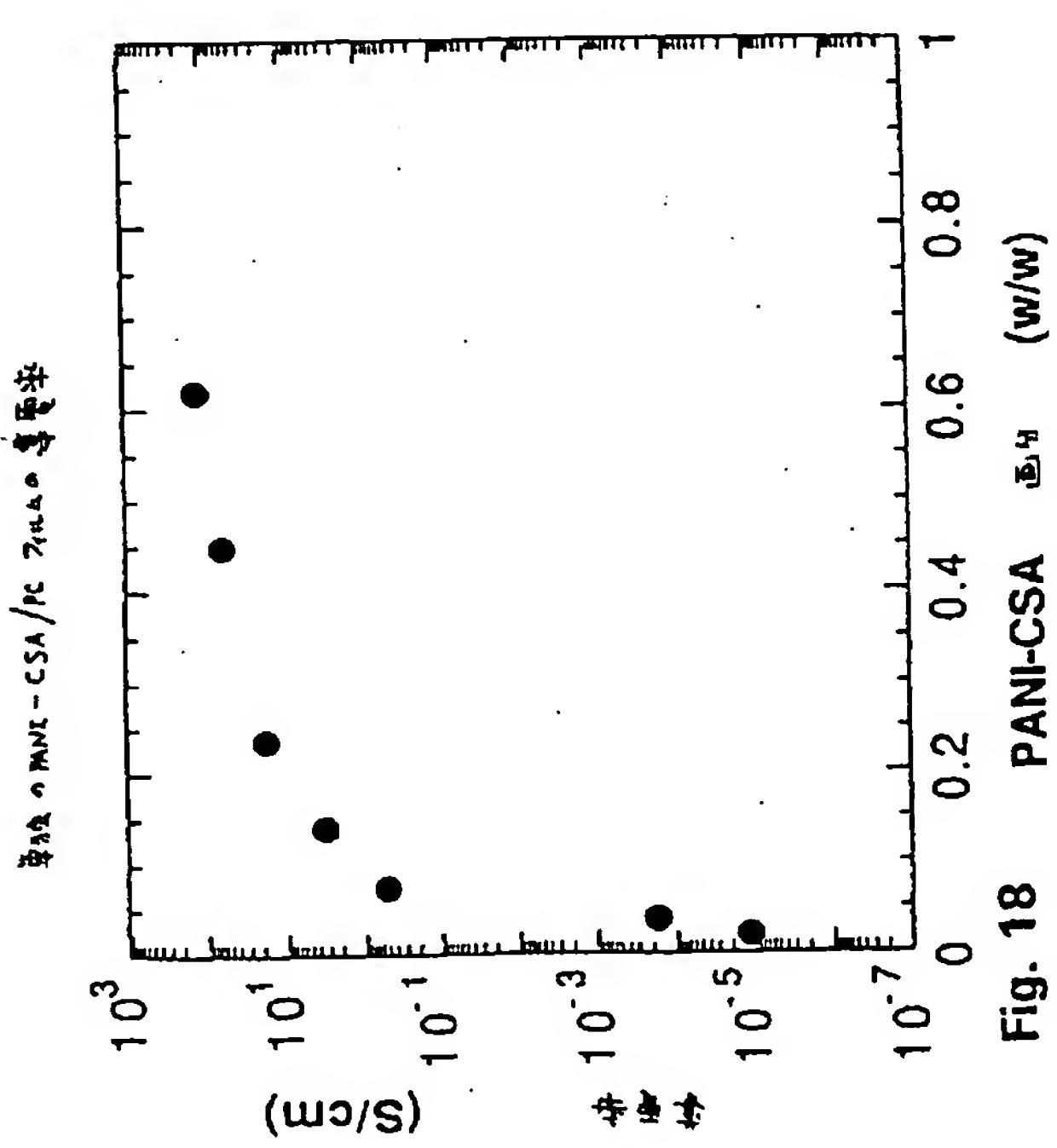


Fig. 18 PANI-CSA 質量 (w/w)

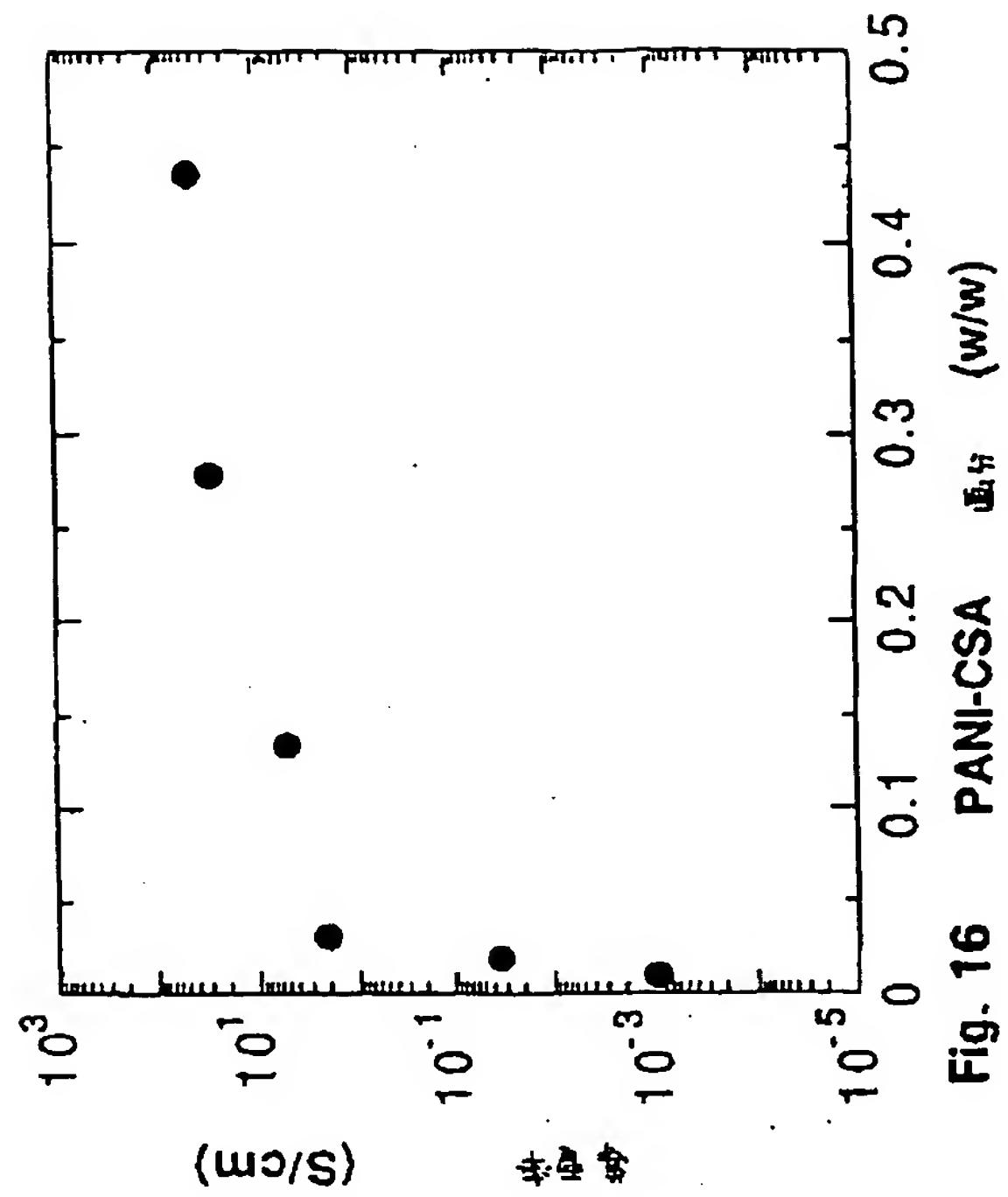


Fig. 16 PANI-CSA 質量 (w/w)

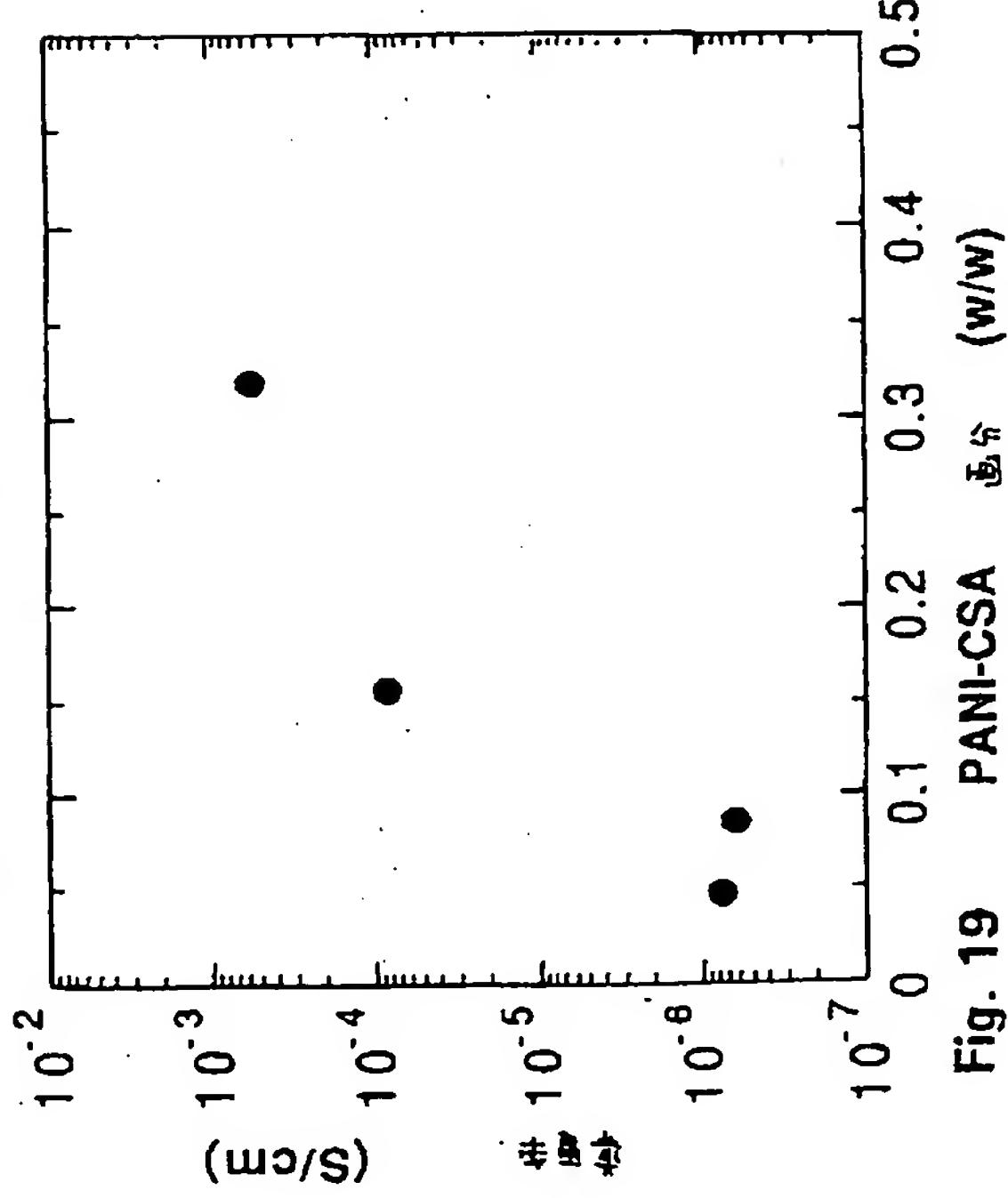


Fig. 19 PANI-CSA 質量 (w/w)

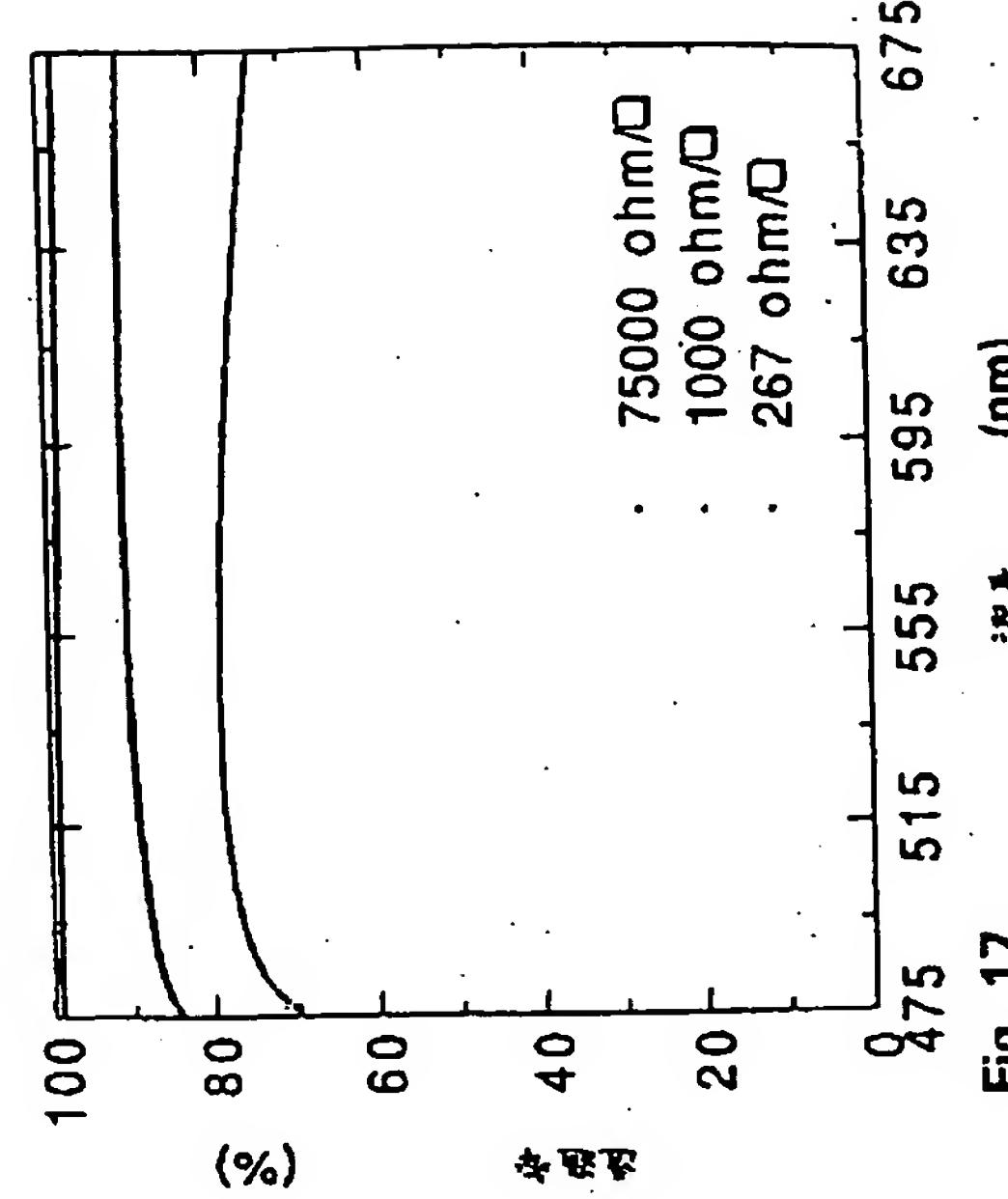
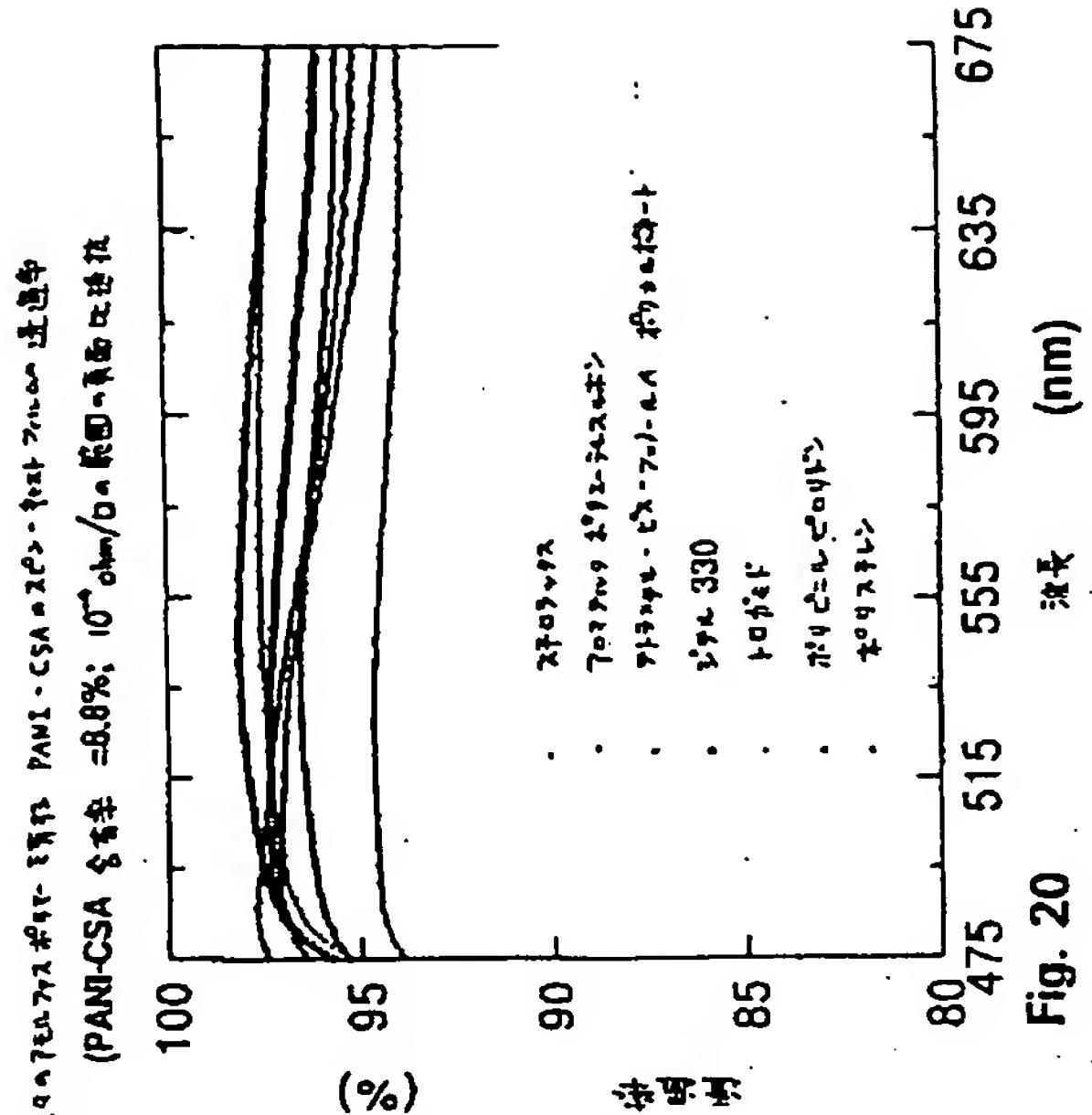
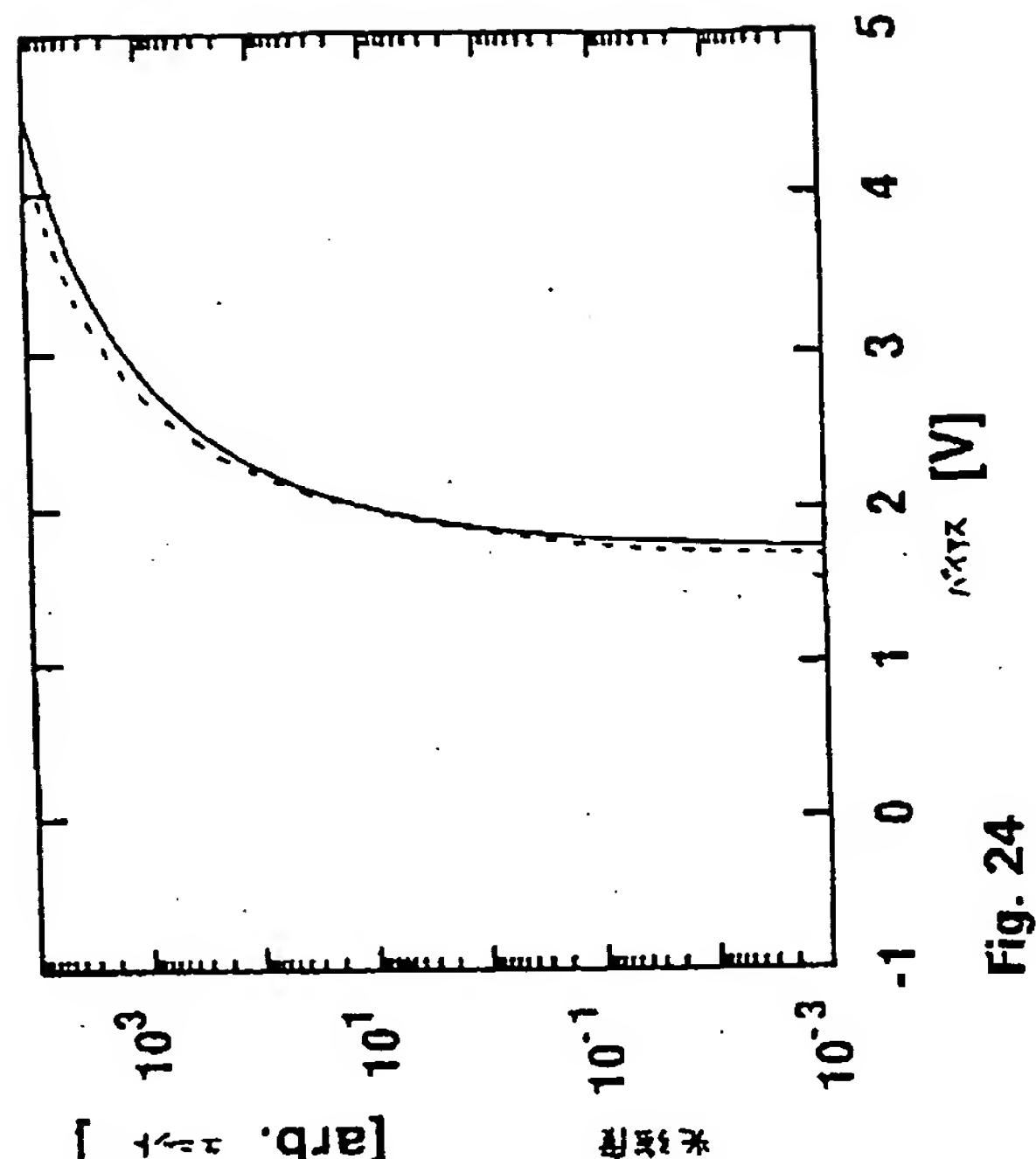


Fig. 17 測定波長 (nm)



平成6年12月13日



## 特許庁長官殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US92/04161

## 2. 発明の名称

加工し得る形態の導電性ポリアニリンおよびそれから形成された導電性生成品

## 3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国 カリフォルニア 91111  
サンタ バーバラ, オーバーパス ロード 1875

名称 ユニックス コーポレイション

## 4. 代理人

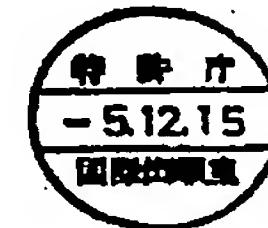
住所 〒540 大阪府大阪市中央区城見一丁目2番27号  
クリスタルタワー13階  
氏名 (1823)弁理士 山本秀策  
電話 (大阪) 06-9888-0910

## 5. 補正書の提出年月日

1991年6月14日

## 6. 添付書類の目録

(1)補正書の写し(翻訳文)



1通

## 請求の範囲

1. 効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸と混合される、フィルムを形成し得る程の分子量のポリアニリンを含有する導電性高分子組成物であって、該プロトン酸は、非極性または弱極性有機溶媒、液化ポリマーまたはオリゴマーまたはそれらの混合物に溶解し、 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より高い導電率を有するポリアニリンと複合体を形成するように、官能化された対イオンを含有する、組成物。

2. 有機溶媒、バルクポリマー、およびそれらの混合物より選択される有機基材をさらに含有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物であって、該基材がそれ自身 $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ より低いバルク導電率および22以下の誘電率を有する、組成物。

3. 前記基材が、非極性または弱極性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

4. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解する溶媒を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

5. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解するバルクポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

6. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解するバルクポリマーおよび溶媒の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前記ポリアニ

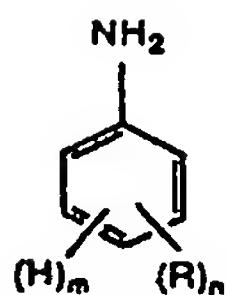
リンおよび前記官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む連続相を含有するミクロ構造を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前記ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの量によって調製されるおよそ10,000以上の質量平均分子量を有するポリアニリンである、請求項2に記載の導電性高分子組成物：

(以下余白)



ここで:

nは0から4の整数;

mは1から5の整数で、ただし n および m の合計は6;

Rは同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の2つのR置換基が一緒になって、アルキレンまたは3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成するアルケニレン基であり、該環は一つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含育し得る。

1.1. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、

5:

R<sub>1</sub>は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、3からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であって、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの; または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾ、またはエポキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル; または、置換された、または置換されていない3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環であって、該環は、1つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含育し得る、例えばチオフェニル、ピロリル、フランル、ピリジニルであり; または、多數のA単位が付加したポリマー骨格。

R<sub>2</sub>は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、

前記nが1に等しくおよびnが0である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

1.2. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから誘導され、前記nが0以上である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

1.3. 前記プロトン酸が次式VI-VIIである、請求項8に記載の導電性高分子組成物:



または



ここで:

Aはスルホン酸、セレン酸、ホスキン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩;

n\*は0から5の整数;

m\*は1から4の整数で、ただし n\* および m\* の合計は

シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、ジアゾまたはエポキシ部分で置換されたアルキルであり; または、任意の2つのR置換基が一緒になって、3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成させるアルキレン基またはアルケニレン基、またはそれらの複合であって、該環またはその複合は、1つまたはそれ以上の窒素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは酸素の二価のヘテロ原子を含育し得る。

1.4. Aがスルキン酸である、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

1.5. m\*が4であり、およびn\*が1であり、および対イオンがR<sub>2</sub>を含育し、ここでR<sub>2</sub>は同一かまたは各存在ごとに異なり、3からおよそ14までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシであって、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエポキシ部分で置換されたアルキルである、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

1.6. ポリアニリン、および、スルホン酸HO-SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub>、ここでR<sub>1</sub>は、C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>-, C<sub>6</sub>P<sub>17</sub>-, 4-メチルベンゼン、(1,3)-10-カンカルー、エチルベンゼン-、O-アニジン-8-、9-クロロベンゼン-、ヒドロキシベンゼン-、トクロロベンゼン-、2-ヒドロキレ-4-メトキシ-ベンゾフェノン-、4-ニトロトルエン-2-、クノニルナフタレン-、4-モルキリエタン-、および2-([トリス(ヒドロキシメチル)メチル]メテル)

特表平6-508390 (39)

アノン-1-エタン-からなる群から選択される；およびC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および5から95重量パーセントの量で該ポリアニリンと複合体を形成し、およそ10<sup>-8</sup>S·cm<sup>-1</sup>と同じか、それより大きな導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上の非プロトン酸を含有する、請求項1-3に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、5から95重量パーセントの量で前記ポリアニリンと複合体を形成するドデシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ10<sup>-8</sup>S·cm<sup>-1</sup>と同じかまたはそれより大きい導電率を有する、請求項1-4に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキシフェノール、3-ベンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレソルシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエトキシラート  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、ここでx=10-14、n=1-3；x=6-8、n=1-0；x=10-12、n=3；x=6-8、n=2；ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、アルファ(ノニルフェノキシ)-ω-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシラートアンモニウム塩からなる群から選択される、請求項2-0に記載の導電性高分子組成物。

シノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチルp-トルエンスルホネート、エチルp-トルエンスルホネート、n-ヘキシルp-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエトキシラート  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 、ここでx=10-14、n=1-3；x=6-8、n=1-0；x=10-11、n=3；x=6-8、n=2；ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)、アルファ(ノニルフェノキシ)-ω-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシラートアンモニウム塩からなる群から選択される、請求項2-0に記載の導電性高分子組成物。

24. 前記ポリマーが、ポリエチレン類、イソタクチックオリプロピレン、ポリステレン、ポリ(エチルビニルアセテート)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ビニレン共重合体類、ポリ(塩化ビニル)、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリシロキサン、ポリスルホン、ポリカーボキート類、ポリ(エチレンテレフタート)、アクリロニトリルのかそ重合体類および共重合体類、ポリ(ブチレンテレフタート)、ナイロン12、ナイロン8、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン4-6、非品質ナイロン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール)およびポリ(ビニルビロリドン)からなる群から選択される、請求項5に記載の導電性高分子

-ω-ヒドロキシ、および硫酸化アルキルアルコールエトキシラートアンモニウム塩からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。

19. 前記基剤が、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記基剤が、付加的に液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項1-9に記載の導電性高分子組成物。

21. 前記溶媒が有機溶媒である、請求項2-0に記載の導電性高分子組成物。

22. 前記溶媒が約22より小さい導電率を有し、ここで、該溶媒がおよそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、烴類油、芳香族化合物、ハログン化芳香族化合物、ハログン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択される、請求項2-1に記載の導電性高分子組成物。

23. 前記可塑剤が4-ヘキシルオキシフェノール、3-ベンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレソル

組成物。

25. 前記組成物が、およそ10<sup>-8</sup>S·cm<sup>-1</sup>より大きい導電率を有し、485から675nmのスペクトル範囲で80%以上の面積透過率を有する、透明導体に固体化し得る、請求項1-9に記載の導電性高分子組成物。

26. 前記基材が、融解状または液状のバルクポリマーを含有する、請求項2-5に記載の導電性高分子組成物。

27. 前記基剤が、液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項2-5に記載の導電性高分子組成物。

28. 前記基剤が、溶媒、および、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項2-6に記載の導電性高分子組成物。

29. 前記溶媒が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、烴類油、芳香族化合物、ハログン化芳香族化合物、ハログン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キシレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジルアルコール、エボキシ類、およびアクリラート類からなる群から選択される、請求項2-8に記載の導電性高分子組成物。

30. 官能化したプロトン酸が22と等しいかまたはそれ上

り小さい誘電率を有する液体であり、前記プロトン酸が基材として十分に適している、請求項2-5に記載の導電性高分子組成物。

3.1. ポリアニリン、および、該ポリアニリンと複合体を形成する官能化したプロトン酸を含有し、およそ $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ と等しいかまたはそれより大きい導電率および485から675nmのスペクトル範囲で50%以上の透過率を有する、請求項1-1-8に記載の導電性高分子物質。

3.2. よおよそ $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ 以上の導電率および485から675nmのスペクトル範囲で50%以上の透過率を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

3.3. 485から675nmのスペクトル範囲で50%以上の透過率を有する、請求項3-2に記載の導電性ポリマー。

3.4. 少なくとも $10^3 S \cdot cm^{-1}$ の導電率を有し、ポリアニリンおよび(L,D)-10-カンホルスルホン酸を含有する、請求項3-3に記載の導電性ポリマー。

3.5. 以下の工程(=およびb)を含む、導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の誘電率を有する液状有機溶媒、および必要に応じて $10^{-6} S \cdot cm^{-1}$ 以下の誘電率を有する基材ポリマーを含有する基材、および、前記溶媒および前記必要に応じたポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する、溶液の形成工程；および

b. 該溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液か

a. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された融解状のポリマー基材中で十分に混合された官能化したプロトン酸溶質を含有する溶融物の形成工程；および

b. 該溶融物の固体化工程。

4.0. 請求項3-1-3-4に記載の透明電極を包む発光ダイオード。

4.1. ファイバー、ロッド、プロファイル、フィルム、コーティング、膜、コンテナー、包装、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-1-8、3-1-3-4、および3-4に記載の物質を包む電気的導電性物品。

4.2. 使用剤、粘着剤、インキ、塗料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-9-2-3および2-5-3-0に記載の物質を包む電気的導電性液体。

4.3. 乳化重合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

4.4. 請求項3-1に記載の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する電界発光層を含有する導電性ホール-インジェクティング(hole-injecting)電極を含有するフレキシブルな発光ダイオード。

4.5. さらに、1.1以下の仕事関数を有する、電子注入コンタクト(electron-injecting contact)を含有する、請求項4-4に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

ら前記溶媒の全部または一部を除去する工程。

3.6. 以下の工程(=およびb)を包含する、導電性高分子物質の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の誘電率を有する液状有機モノマーの液状基材、および、該基材に溶解する官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

b. 該溶液から所望の物品の作成後または同時に該溶液中のモノマーの重合工程。

3.7. 以下の工程(=およびb)を包含する、溶液からの導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22以下の誘電率を有する溶液、および、該溶液および基材ポリマーおよび一つまたはそれ以上のバルク基材ポリマーに溶解する官能化したプロトン酸を含有する溶液の形成工程；および

b. 該溶液から該溶液の全部または一部を除去し、該導電性高分子物品を生成する工程。

3.8. 以下の工程(=およびb)を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、該基材ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーに溶解する官能化したプロトン酸溶質を含有する溶液の形成工程；および

b. 該固体物品を得るための該モノマーの重合工程。

3.9. 以下の工程(=およびb)により、基材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法:

4.6. さらに導電性ホール-インジェクティング電極のコンタクトを保持するフレキシブルなポリマーを含有する請求項4-5に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

国際検査報告		International application No. PCT/US91/04147
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC01 H01F 1/60 According to International Patent Classification (IPC) or in both national classification and IPC		
B. FIELD SEARCHED Mention classification searched (International system followed by classification countries) U.S. : 222/300,311; 222/40,324,42 Description searched other than standard classification to the extent that search documents are included in the fields searched Electronic data base searched during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Description of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevance to claim(s)
V	USA. 4,911,467 (YAMASAKI et al) 23 July 1990 See column 1, line 24-34	1-13 & 25-39.
V	USA. 5,011,610 (CAMERON) 21 June 1990 See column 1, line 29 - Column 4, line 40	1-10, 23-39 & 40
V,P	USA. 5,093,439 (BERTHET ET AL) 25 March 1992 See entire document	1-20, 23-39
V	USA. 5,077,006 (YATADA ET AL) 27 January 1992 See columns 1-4	1-16, 23-39 & 40
V	USA. 5,088,941 (CAMERON ET AL) 14 April 1992 See column 2-4	1-16, 23-39 & 40
V	P.T.O. 2,949,143, (TOMODAWA PAPER) 23 September 1976 See Abstract	1-16 & 24-39
E	USA. 5,133,941 (NGO ET AL) 23 July 1992 See Columns 1-3	1-10, 25-37
<input type="checkbox"/> Further documents are cited in the continuation of Box E. <input type="checkbox"/> See patent family section.		
<small>Opinion concerning the cited documents:</small> 1. The document concerned was the conventional filing date or earliest effective filing date or earliest publication date of the invention. 2. The document concerned is or refers to International filing date, national filing date or priority date or priority date of another inventor or other inventor(s) in which the invention is related. 3. The document concerned is or refers to another document, now, additional or other document(s) in which the invention is related. 4. The document concerned is or refers to another document, now, additional or other document(s) in which the invention is related. 5. The document concerned is or refers to another document, now, additional or other document(s) in which the invention is related.		
Date of the earliest application of the International search		Date of mailing of the International search report 80 SEP 1991
Name and mailing address of the Int'l. Commissioner of Patents and Trademarks U.S.P.T.O., Washington, D.C. 20531 Telephone No. NOT APPLICABLE		Authorized officer ANTHONY G. FORTIN Telephone No. (202) 306-3610
Form PCT/ISA/310 (continuation of Box E)(13July 1992)		

国際検査報告		International application No. PCT/US91/04147
Box I: Observations where certain claims were found unpatentable (Continuation of Box I of the sheet)		
The International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 13(2)(a) for the following reason:		
1. <input type="checkbox"/> Claim(s) : However they relate to subject matter not required to be examined by this Authority, namely:   2. <input type="checkbox"/> Claim(s) : However they relate to parts of the International application that do not comply with the prescribed requirements so much so that no meaningful International search can be carried out, specifically:   3. <input checked="" type="checkbox"/> Claim(s) 31, 40, 41, 42, 43, 45 Because they are dependent claims and are not disclosed in accordance with the second and third sentence of Article 6, Art.		
Box II: Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Box II of the sheet)		
The International Searching Authority found multiple inventions in the International application, as follows:		
1. <input type="checkbox"/> As all related additional search fees were directly paid by the applicant, this International search report covers all inventions claimed. 2. <input type="checkbox"/> As all inventions could be searched without effort justifying an additional fee, the Authority did not levy payment of any additional fee. 3. <input type="checkbox"/> As only some of the required additional search fees were directly paid by the applicant, this International search report covers only those related to which fees were paid, specifically claims Nos.:		
4. <input type="checkbox"/> No required additional search fees were directly paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention(s) mentioned in the claims it is covered by claim Nos.:		
Remarks on Fees: <input type="checkbox"/> The additional search fees were compensated by the applicant's patent. The patent compensated the payment of additional search fees.		
Form PCT/ISA/310 (continuation of Box II)(13July 1992)		

フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 800,559  
 (32) 優先日 1991年11月27日  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CS, DE, DK, ES, FI, GB, HU, JP, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, PL, RO, RU, SD, SE, US

(72) 発明者 ヒーガー, アラン ジェイ.  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93103  
 サンタ バーバラ, ラス アルトウラス  
 ロード 1042

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)10月12日

【公表番号】特表平6-508390

【公表日】平成6年(1994)9月22日

【年通号数】

【出願番号】特願平5-500859

【国際特許分類第6版】

C08G 73/00 NTB

C08L 79/00 LQZ

H01B 1/12

5/16

〔F I〕

C08G 73/00 NTB

C08L 79/00 LQZ

H01B 1/12 G

5/16

## 手続補正書

平成11年5月19日



特許庁検官 楽

1. 事件の表示

平成5年特許第500859号

2. 補正をする者

住所 アメリカ合衆国 カリフォルニア 93111 サンタ バーバラ  
オーパーパス ロード 5375

名前 ユニックス コーポレイション

3. 代理人

住所 〒540-6019 大阪府大阪市中央区船見一丁目2番27号

クリスタルタワー15階

氏名 (7828) 斎藤士 山本 梅葉

電話 (大阪) 06-6940-3910

4. 補正が記載する名

請求の範囲

5. 補正の範囲項目名

請求の範囲

6. 補正の内容

請求の範囲を別紙のとおり補正します。



## 請求の範囲

1. 効果的にプロトン化し得る量のプロトン酸と混合される、フィルムを形成し得る系の分子量のポリアニリンを含有する導電性高分子組成物であって、該プロトン酸は、有機酸または弱酸性有機酸銀、該化ポリマーまたはオリゴマーまたはそれらの混合物に溶解し、約 $10^{-4}$  S $\cdot$ m $^{-1}$ より高い導電率を有するポリアニリンと複合体を形成するように、官能化された対イオンを含有する、該成物。

2. 有機酸銀、パルクポリマー、およびそれらの混合物より選択される有機酸材をさらに含有する、請求項1に記載の導電性高分子組成物であって、該基材がそれ自身 $10^{-5}$  S $\cdot$ m $^{-1}$ より低いパルク導電率およびより小さい導電率を有する、該成物。

3. 前記基材が、非極性または弱極性である、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

4. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解する溶液を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

5. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解するパルクポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

6. 前記基材が、官能化した対イオンが溶解するパルクポリマーおよび該様の両方を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

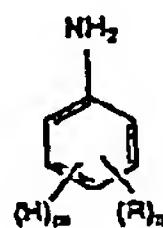
7. 少なくとも約10重量%の基材を含有し、前述ポリアニリンおよび前述官能化された対イオンを有するプロトン酸を含む塗装用を有するミクロ構造を有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

8. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $10^{-5}$  S $\cdot$ m $^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

9. 十分量のポリアニリン、および、少なくとも約 $3 \times 10^{-5}$  S $\cdot$ m $^{-1}$ の導電率を有するプロトン化したポリアニリンを提供するための官能化したプロトン酸を含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

10. 前述ポリアニリンが、以下の式1で表されるアニリンの重合によって得

記されるおよそ10,000より大きい質量平均分子量を有するポリアニリンである。  
請求項2に記載の導電性高分子組成物：



ここで：

$n$ は0から4の整数；

$m$ は1から5の整数で、ただし $n$ および $m$ の合計は5；

Rは同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエボキシ部分で置換されたアルキルであり；または、任意の2つのR置換基が一緒にになって、アルキレンまたは3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成するアルケニレン基であり、該環は一つまたはそれ以上の空素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは該環の二位のヘテロ原子を含有し得る。

11. 前記アニリンが置換されていないアニリンであり、前記Rが5に等しくおよび $n$ が0である、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

12. 前記ポリアニリンが置換されたアニリンから得られる、前記 $n$ が0より大きい、請求項10に記載の導電性高分子組成物。

たはそれ以上の空素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは該環の二位のヘテロ原子を含有し得る、例えばテオフェニル、ピロリル、フラン、ピリジニル等であり；また、多数のA単位が付加したポリマー骨格。

R'は同一かまたは各存在ごとに異なり、アルキル、アルケニル、アルコキシ、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカノイル、アルキルチオ、アリールオキシ、アルキルチオアルキル、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アリール、アリールチオ、アリールスルフィニル、アルコキシカルボニル、アリールスルホニル、カルボン酸、ハロゲン、シアノ、または1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、シアソまたはエボキシ部分で置換されたアルキルであり；または、任意の2つのR置換基が一緒にになって、3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環を完成するアルケニレン基またはアルケニレン基、またはそれらの結合であって、該環は、1つまたはそれ以上の空素、硫黄、スルフィニル、スルホニルまたは該環の二位のヘテロ原子を含有し得る。

13. Aがスルホン酸である、請求項12に記載の導電性高分子組成物。

14.  $m$ が4であり、および $n$ が1であり、および封イオンがR'を含有し、ここでR'は同一かまたは各存在ごとに異なり、2からおよそ14までの炭素原子を有する、アルキル、アルケニルまたはアルコキシまたは、1つまたはそれ以上のカルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノまたはエボキシ部分で置換されたアルキルである、式VIIを有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

15. ポリアニリン、および、スルホン酸HO-SO<sub>2</sub>-R'、ここでR'は、C<sub>1</sub>H<sub>13</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>17</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、4-ドデシルベンゼン、(L,D)-10-カンダニル、エチルベンゼン、0-アニシジン-3、0-クロロベンゼン、ヒドロキシベンゼン、トリクロロベンゼン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、4-ニトロトルエン-2、ジノニルナフタレン、4-モルホリンエタン、および1-[トリス(ヒドロキシメチル)メチル]アミノ-1-エタンからなる群から選択される；およびC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>COOH、ビス(2-エチルヘキシルリン酸水素)、および6から95質量パーセントの量ではポリアニリンと複合体を形成し、およ

13. 固定プロトン酸が式VII-VIIIである、請求項3に記載の導電性高分子組成物：



または



ここで：

Aはスルホン酸、セレン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸水素塩、セレン酸水素塩、またはリン酸水素塩；

$n$ は0から6の整数；

$m$ は1から4の整数で、ただし $n$ および $m$ の合計は

5；

R'は、アルキル、アルケニル、アルコキシ、アルカノイル、アルキルチオ、アルキルチオアルキルであって、5からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、アルキルアリール、アリールアルキル、アルキルスルフィニル、アルコキシアルキル、アルキルスルホニル、アルコキシカルボニル、カルボン酸であつて、ここで該アルキルまたはアルコキシは、0からおよそ20までの炭素原子を有するもの；または、1つまたはそれ以上のスルホン酸、カルボン酸、ハロゲン、ニトロ、シアノ、シアソ、またはエボキシ部分で置換された3からおよそ20までの炭素原子を有するアルキル；または、置換された、または置換されていない3、4、5、6または7員環の芳香族または脂環式炭素環であつて、該環は、1つま

そ10~15-αと同じか、それより大きな導電率を有するジフェニルリン酸水素からなる群から選択された、1つまたはそれ以上の本プロトン酸を含有する、請求項13に記載の導電性高分子組成物。

17. ポリアニリン、および、6から11の質量パーセントの量で前記ポリアニリンと複合体を形成するデシルベンゼンスルホン酸を含有し、およそ10~15- $\alpha$ と同じかまたはそれより大きい導電率を有する、請求項14に記載の導電性高分子組成物。

18. 4-ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-メチルレギルシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、メチルカーボンスルホネート、エチルカーボンスルホネート、2-ヘキシルカーボンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホン酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-ドデカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化学式のエトキシレート

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \quad \text{ここで} n=10-14, n=1, 3, 2=6, 8, 2=1, 0, 1=10-12, n=3, n=2; \text{ポリ(オキシ-1,2-エタンジイル)}, \text{アルファ(ノニルフェノキシ)-} \alpha-\text{ヒドロキシ}, \text{および環化アルキルアルコールエトキシレートアンモニウム} \text{からなる群から選択される可塑剤を含有する請求項2に記載の導電性高分子組成物。}$$

19. 前記基剤が、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する、請求項2に記載の導電性高分子組成物。

20. 前記基剤が、付加的に液状溶媒および/または可塑剤を含有する、請求項19に記載の導電性高分子組成物。

21. 前記溶媒が有機溶媒である、請求項20に記載の導電性高分子組成物。

22. 前記溶媒が約2%より小さい誘電率を有し、ここで、該溶媒がおよそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、脂肪族、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルユーリル、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四級化炭素、二級化炭素、クロロホルム、ブ

ロモルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キレン、トルエン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ベンジルアルコール、ナフタレン、フェノール類、およびクレゾール類からなる群から選択される。請求項21に記載の導電性高分子組成物。

23. 前記可塑剤が4-ヘキシルオキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、ノニルフェノール、4-ドデシルレジノールシノール、4-(tert-オクチル)フェノール、1,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、メチル-トルエンスルホネート、ニチル-トルエンスルホネート、4-ヘキシル-トルエンスルホネート、エチルドデシルベンゼンスルホ酸イソプロピルアミンアルキルアリールスルホネート、1-デカノール、1-トリデカノール、1-ドコサノール、次の化粧式のエトキシート  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ , ここで $x=10-14$ ,  $y=1-2$ ;  $x=8$ ,  $y=1$ ;  $x=8-12$ ,  $y=3$ ;  $x=8-8$ ,  $y=2$ ; ポリ(イオウ-1,2-二チオジイル)、アルファ(ノニルフェノキシ)-6-ヒドロキシ、および硫黄化アルキルアルコールエトキシートアンモニウムからなる群から選択される。請求項20に記載の導電性高分子組成物。

24. 前記ポリマーが、ポリエチレン類、イソタクテックポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(エチルビニルアセテート)、ポリブタジエン、ポリイソブレン、エチレン-ビニン共重合体類、ポリ(塩化ビニル)、エチレン-プロピレン共重合体類、ポリノロキサン、ポリスルホン、ポリカーボネート類、ポリ(エチレンテレントレート)、アクリロニトリルのホモ共合体類および共重合体類、ポリ(ブテンテレフタート)、ナイロン12、ナイロン8、ナイロン6、ナイロン6.6、ナイロン4.6、赤島質ナイロン、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(ビニルブチラール)、およびポリ(ビニルビロリドン)からなる群から選択される。請求項6に記載の導電性高分子組成物。

25. 前記組成物が、およそ $10^{-4}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ より大きい導電率を有し、485から675nmのスペクトル範囲で10%より大きい吸収過還率を有する、透明導体に固体化される。請求項19に記載の導電性高分子組成物。

26. 前記基材が、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含むす

る。請求項25に記載の導電性高分子組成物。

27. 前記基材が、該溶液状および/または可塑剤を含有する。請求項25に記載の導電性高分子組成物。

28. 前記基材が、油墨、および、融解状または液状のオリゴマーあるいはポリマーを含有する。請求項25に記載の導電性高分子組成物。

29. 前記基材が、およそ5からおよそ12までの炭素原子を有するアルカンおよびアルケン、脂肪族、芳香族化合物、ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化アルカン、および脂肪族アルコール、4からおよそ12までの炭素原子を有するアルキルエーテルおよびケトン、シクロアルカン、シクロアルケン、四塩化炭素、一塩化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ジクロロメタン、モルホリン、アニリン、アルキルベンゼン、キレン、トルニン、デカヒドロナフタレン、ステレン、ナフタレン、フェノール類、クレゾール類、ベンジルアルコール、エボキシン、およびアクリレート類からなる群から選択される。請求項28に記載の導電性高分子組成物。

30. 导電化したブロトン酸が約22と等しいかまたはそれより小さい導電率を有す液体であり、前記ブロトン酸が基材として十分に適している。請求項25に記載の導電性高分子組成物。

31. ポリアニリン、および、該ポリアニリンと複合体を形成する導電化したブロトン酸を含有し、およそ $10^{-4}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ と等しいかまたはそれより大きい導電率および185から175nmのスペクトル範囲で約5%より大きい吸収過還率を有する。請求項1-18に記載の導電性高分子物質。

32. オよそ $10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ より大きい導電率および415から675nmのスペクトル範囲で60%より大きい吸収過還率を有する。請求項2に記載の導電性高分子組成物。

33. 475から675nmのスペクトル範囲で90%より大きい吸収過還率を有する。請求項32に記載の導電性ポリマー。

34. 少なくとも $105\text{-cm}^{-1}$ の導電率を有し、ポリアニリンおよび(L,D)-10-カクツエースルホン酸を含有する。請求項33に記載の導電性ポリマー。

35. 以下の工程(aおよびb)を含む、導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22より小さい導電率を有する被状有機物質、および必要に応じて $10^{-4}\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ より小さい導電率を有する基材ポリマーを含有する基材、および、前記導電率および前記基材に由じたポリマーに溶解する官能化したブロトン酸を含有する、溶液の形成工程; および

b. 試験液から所望の物品の作成後または同時に試験液から前記導電率の全部または一部を除去する工程。

36. 以下の工程(cおよびd)を包含する、導電性高分子物質の形成方法:

a. ポリアニリン、22より小さい導電率を有する被状有機モノマーの被状基材、および、該基材に溶解する官能化したブロトン酸を含有する導電化した溶液の形成工程; および

b. 試験液から所望の物品の作成後または同時に試験液中のモノマーの聚合工程。

37. 以下の工程(eおよびf)を包含する、溶液からの導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、22より小さい導電率を有する被状、および、該被状および基材ポリマーおよび一つまたはそれ以上のバルク基材ポリマーに溶解する官能化したブロトン酸を含有する溶液の形成工程; および

b. 試験液から試験液の全部または一部を除去し、導電性高分子物品を生成する工程。

38. 以下の工程(gおよびh)を包含する、非導電性の基材ポリマーを有する固体導電性高分子物品の形成方法:

a. ポリアニリン、該基材ポリマーについての液状有機モノマー前駆体、および該モノマーに溶解する官能化したブロトン酸を有する溶液の形成工程; および

b. 試験体物品を得るために該モノマーの重合工程。

39. 以下の工程(iおよびj)により、木材を用いて、導電性ポリアニリンの導電性物品を形成する方法:

a. ポリアニリン、および熱可塑性ポリマーからなる群から選択された樹脂状のポリマー基材中で十分に混合された官能化したブロトン酸溶液を含有する溶液

#### 物の形成工程; および

##### b. 試験物の固体化工程。

40. 請求項31-34に記載の表面電極を含む発光ダイオード。

41. ファイバー、ロッド、プロファイル、フィルム、コーティング、膜、コンテナー、包装、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項1-18、31-34、および24に記載の物質を含む電気的導電性物品。

42. 接着剤、接着物、インキ、粘料、スプレー、油、ペーストおよびワックス、およびそれらの使用からなる群から選択された請求項19-23および26-30に記載の物質を含む電気的導電性被膜。

43. 乳化混合により調製された請求項1に記載の導電性高分子組成物。

44. 請求項31に記載の導電性高分子物質およびフレキシブルな共役されたポリマーを含有する導電性光纖を有する導電性ホールーインジェクティング(hole-injecting)電極を有するフレキシブルな発光ダイオード。

45. さらに、4.1より小さい仕事間数を有する、電子注入コンタクト(electro-injecting contact)を有する、請求項44に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

46. さらに導電性ホールーインジェクティング電極と接しているフレキシブルなポリマー支持体を有する請求項45に記載のフレキシブルな発光ダイオード。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**